



# Recherche exploratoire de nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium : application au stockage d'hydrogène

Bassem Ourane

## ► To cite this version:

Bassem Ourane. Recherche exploratoire de nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium : application au stockage d'hydrogène. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Bordeaux; University of Sfax, 2014. Français. NNT : 2014BORD0054 . tel-01146548

**HAL Id: tel-01146548**

**<https://theses.hal.science/tel-01146548>**

Submitted on 28 Apr 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE EN COTUTELLE PRÉSENTÉE  
POUR OBTENIR LE GRADE DE  
**DOCTEUR DE**  
**L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**  
**ET DE L'UNIVERSITÉ DE SFAX\_TUNISIE**

ÉCOLE DOCTORALE U.BX\_U.SFAX

ÉCOLE DOCTORALE DU PARTENAIRE  
SPÉCIALITÉ *Physico-Chimie de la Matière Condensée.*

Par **BASSEM OURANE**

**Recherche exploratoire de nouveaux  
intermétalliques ternaires à base de magnésium.  
Application au stockage d'hydrogène.**

Sous la direction de Jean Louis BOBET, Etienne GAUDIN et RIDHA Zouari

Soutenue le 20/05/2014

Membres du jury :

BEN SALAH Abdelhamid, Professeur, FSS, Université de Sfax	Président
CARIO Laurent, Chargé de recherches, IMN, Université de Nantes	Rapporteur
BEN HASSEN Rached, Professeur, ISSBAT, Université de Tunis ElManar	Rapporteur
Ridha ZOUARI, Professeur, FSS, Université de Sfax	Directeur de thèse
Jean Louis BOBET, Professeur, ICMCB, Université Bordeaux	Directeur de thèse
GAUDIN Etienne, Maître de conférences, ICMCB, Université Bordeaux	Directeur de thèse

## **Titre : Recherche exploratoire de nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium. Application au stockage d'hydrogène.**

L'hydrogène est un des moyens envisageables pour réduire les émissions des gaz à effet de serre. Celui-ci est un carburant très abondant, et sa combustion est très énergétique que le pétrole (3 fois supérieure au pétrole). L'un des obstacles de son utilisation est son stockage. Le stockage à l'état solide présente de gros avantages en termes de capacité volumique (*i.e.* 100 à 200 g/L) et de sécurité. L'hydruure de magnésium  $MgH_2$  est le candidat qui présente les meilleurs résultats en termes de capacité massique (7,6 %wt.). Cependant, il est défavorisé par des cinétiques d'hydruration lentes et une température d'utilisation élevée (*i.e.* hydruure très stable). Nous nous sommes intéressés aux intermétalliques riches en magnésium TR-M-Mg (TR = Nd, Gd et M = Cu, Ni). Nous avons mis en évidence 3 nouvelles compositions :  $NdNiMg_5$ ,  $GdCuMg_4$  et  $GdCuMg_{12}$ . Un traitement post-fusion à 700°C pendant une semaine suivi d'un refroidissement lent à 6°C / h jusqu'à 300°C permet d'obtenir ces phases. Seule la première composition a pu faire l'objet d'une étude complète. Elle présente un ordre antiferromagnétique à 12 K et sa capacité réversible de stockage est de 2,8 wt.%. Un échantillon presque pur pour la phase  $GdCuMg_{12}$  a pu être obtenu ( $a = 9,9721(8)$  Å et  $c = 7,775(6)$  Å et G.E.  $P4/m$ ). Dans le cas de  $GdCuMg_4$ , les mêmes conditions expérimentales nous ont permis d'obtenir un échantillon presque pur. Sa structure n'a pas encore pu être déterminée.

### **Mots clés**

\*Intermétalliques ternaires \*Structures cristallines \* Stockage solide d'hydrogène  
\*Propriétés physiques \*Nouveaux composés à base de magnésium

---

## **Title : Exploratory research of new ternary intermetallic magnesium based.**

### **Application to hydrogen storage.**

Hydrogen is one of the means to reduce emissions of greenhouse gas emissions. This is a very abundant fuel and its combustion is highly energetic (3 times more than petrol). An obstacle to its use is its storage. Storage in the solid state has significant advantages in terms of volume capacity (100 to 200 g/L) and safety. Magnesium hydride  $MgH_2$  is the candidate who shows the best results in terms of specific capacity (7,6 %wt) . However, it is disadvantaged by slow hydrogenation kinetics and high temperature use (very stable hydride). We are interested in intermetallic magnesium rich RE-TM-Mg (RE = Nd, Gd and TM = Cu, Ni). We highlighted three new compositions:  $NdNiMg_5$ ,  $GdCuMg_4$  and  $GdCuMg_{12}$ . A post- fusion treatment at 700°C for one week followed by slow cooling at 6°C / h up to 300°C allows to obtain these phases. Only the first composition has been the subject of a comprehensive study. It has an antiferromagnetic ordering at 12 K and reversible storage capacity of 2,8 %wt. An almost pure sample for  $GdCuMg_{12}$  phase could be obtained ( $a = 9,9721(8)$  Å,  $c = 7,775(6)$  Å and space group:  $P4 / m$ ). In the case of  $GdCuMg_4$ , the same experimental conditions allowed us to obtain a nearly pure sample. Its structure has not yet been determined.

### **Keywords**

\*Ternary Intermetallics \*New ternary compounds based on magnesium \* Crystal structures  
\* Solid hydrogen storage \* Physical properties

---

**Unités de recherche : ICMCB, 87 Avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33600 Pessac et M.E.S.Lab. (FSS)Route de la Soukra km 4 - B.P. n° 802 - 3038 Sfax\_Tunisie.**

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une thèse en co-tutelle entre l'Université de Sfax\_Tunisie (Faculté des Sciences de Sfax) et l'Université de Bordeaux 1(Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux).

Je remercie tout d'abord Mr. Claude Delmas (l'ancien directeur) et Monsieur Mario MAGLIONE (nouveau directeur) de l'ICMCB, pour avoir eu l'amabilité de m'accueillir dans leur laboratoire ainsi que Mr. BEN SALAH Abdelhamid (directeur de laboratoire M.E.S.Lab.\_FSS).

Je tiens tout d'abord à remercier profondément mes directeurs de thèse Mr. Jean Louis Bobet (Professeur, ICMCB, Université Bordeaux 1), Mr. Etienne GAUDIN (Maître de conférences, ICMCB, Université Bordeaux 1) et Mr. ZOUARI Ridha (Professeur, FSS, Université de Sfax), qui ont accepté de diriger cette étude et qui m'ont fait profiter de leurs expériences et de leurs conseils tout au long de ce travail. Qu'ils trouvent ici toute l'expression de ma gratitude pour leur écoute respective, tant scientifique qu'humaine.

Je tiens à adresser mes remerciements à Mr. CARIO Laurent (Chargé de recherches, IMN, Université de Nantes) et Mr. BEN HASSEN Rached (Professeur, ISSBAT, Université de Tunis ElManar) qui m'ont fait l'honneur d'avoir accepté être une des rapporteurs de ce mémoire et de participer à ce jury de thèse.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire Bordelais et du laboratoire Tunisien qui m'ont aidé et soutenu tout au long de ce travail par leurs conseils, leur amitié et leur bonne humeur. Grâce à leurs compétences et leur sympathie, les périodes passés dans ce laboratoire ont été pour moi une expérience réellement enrichissante et agréable.

Enfin, je remercie particulièrement toutes les personnes qui me sont chères : mes parents, mes sœurs, mes frères et tous mes amis. Ils m'ont soutenue, parfois même de loin, et ils m'ont encouragée pour arriver à ce stade ultime de mes études universitaires.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'HYDROGENE</b> .....	3
<b>I.1 Production de l'hydrogène</b> .....	4
a. Le vaporeformage.....	4
b. L'électrolyse de l'eau .....	4
c. La biomasse .....	4
<b>I.2 Différents modes de stockage d'hydrogène</b> .....	5
I.2.1 Stockage sous pression.....	7
I.2.2 Stockage liquide.....	7
I.2.3 Le stockage solide.....	8
<b>I.3 Matériaux à hautes surface spécifique</b> .....	8
I.3.1 Charbon actif.....	9
I.3.2 Nanotubes de carbone.....	9
I.3.3 Les édifices métallo-organiques (MOFs) .....	10
<b>I.4 Hydrures Chimiques</b> .....	11
I.4.1 Amidures / imidures.....	11
I.4.2 Alanates et borohydrures.....	11
<b>I.5 Les hydrures métalliques</b> .....	12
I.5.1 Réaction d'un métal avec l'hydrogène.....	12
I.5.2 Diagrammes pression - composition - température.....	13
<b>I.6 Les différentes familles d'intermétalliques</b> .....	16
I.6.1 Les composés $AB_5$ .....	17
I.6.2 Les composés $AB_2$ .....	18
I.6.3 Les composés $AB$ .....	18

<b>I.7 Les intermétalliques ternaires <math>TR_xM_yMg_z</math></b>	19
a. La famille $TR_2M_2Mg$	19
b. La famille $TRMMg_2$	20
c. La famille $TRM_4Mg$	21
d. La famille $TRM_9Mg_2$	22
<b>I.8 Quelques composés ternaires riches en magnésium</b>	23
I.8.1 Le composé $LaCuMg_8$	23
I.8.2 Le composé $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$	24
<b>I.9 L'hydrogène comme vecteur énergétique</b>	25
I.9.1 Accumulateurs Ni-MH	25
I.9.2 Les piles à combustible	26
<b>I.10 Conclusion</b>	27
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	28

## ***CHAPITRE II : ETUDE EXPLORATOIRE DE QUELQUES SYSTEMES TERNAIRES TR-M-Mg (TR = Nd et Gd, M = Ni et Cu)***

<b>II.1 Introduction</b>	35
<b>II.2 Etude exploratoire de la zone riche en Mg du système Nd-Ni-Mg</b>	38
II.2.1 Composition initiale : $Nd_{10}Ni_{10}Mg_{80}$	38
II.2.1.1 Conclusion partielle	42
II.2.2 Etude de la composition $Nd_{15}Ni_{15}Mg_{70}$	42
II.2.2.1 Conclusion partielle	54
II.2.3 Composition $Nd_{6,5}Ni_{6,5}Mg_{87}$	54
II.2.3.1 Conclusion partielle	58
<b>II.3 Conclusion</b>	59
<b>II.4 Etude exploratoire de la zone riche en Mg du système Gd-Cu-Mg</b>	60
II.4.1 Composition initiale $Gd_{10}Cu_{10}Mg_{80}$	60
II.4.1.1 Conclusion partielle	64
II.4.2 Etude préliminaire de la composition $GdCuMg_{12}$	64
II.4.2.1 Conclusion partielle	69

II.4.3 Etude préliminaire de la composition GdCuMg <sub>4</sub> .....	69
II.4.3.1 Conclusion partielle.....	75
<b>II.5 Conclusion générale.....</b>	<b>75</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>77</b>
 <b><i>CHAPITRE III : ETUDE DE LA NOUVELLE PHASE TERNAIRE NdNiMg<sub>5</sub>.....</i></b>	<b><i>80</i></b>
 <b>III.1 Introduction.....</b>	<b>81</b>
<b>III.2 Partie expérimentale.....</b>	<b>82</b>
<b>III.3 Etude structurale.....</b>	<b>83</b>
<b>III.4 Mesure magnétique.....</b>	<b>87</b>
<b>III.5 Mécanisme d'hydruration et propriétés mécaniques du composé NdNiMg<sub>5</sub>.....</b>	<b>88</b>
III.5.1 Détails Expérimentales.....	89
III.5.2 Mécanisme d'hydruration du composé NdNiMg <sub>5</sub> .....	89
III.5.3 Introduction aux propriétés mécaniques du composé NdNiMg <sub>5</sub> .....	96
<b>III.6 Conclusion.....</b>	<b>98</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>100</b>
 <b><i>CONCLUSION GENERALE.....</i></b>	<b><i>104</i></b>

# *Introduction Générale*

L'évolution rapide connue par notre monde actuel est basée sur l'utilisation massive des ressources énergétiques en raréfaction (pétrole, gaz naturel, charbon). De plus, la consommation énorme des énergies fossiles provoque une pollution atmosphérique majeure entraînant une accumulation de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère et ainsi une augmentation du phénomène d'effet de serre.

Dans ce contexte, notre société se trouve devant une situation entièrement nouvelle pour l'humanité. Ce nouvel état nous oblige à découvrir des nouvelles sources d'énergies alternatives, abondantes, peu onéreuses et propres.

Différents scénarios se profilent parmi lesquels, l'utilisation de l'hydrogène qui pourrait constituer un nouveau vecteur d'énergie. Il est un des moyens envisageables pour réduire les émissions des gaz à effet de serre. C'est un carburant très abondant, trois fois plus énergétique que le pétrole à masse donnée. Actuellement, il peut être produit par l'électrolyse de l'eau, par reformage du gaz naturel (rejets importants de CO<sub>2</sub>), par reformage des bioalcools et de la biomasse, ...

L'un des obstacles à l'expansion de l'utilisation de l'hydrogène est son stockage. Aujourd'hui, nous stockons usuellement l'hydrogène sous deux formes relativement contraignantes : sous forme gazeuse et liquide. Sous la forme gazeuse, l'hydrogène doit être comprimé au maximum pour réduire l'encombrement des réservoirs. Les pressions vont de 200 bars (bouteilles en acier distribuées dans l'industrie) à 700 bars (développement actuel avec des réservoirs en matériaux composites). La capacité atteinte sous 700 bars est alors de 40 g/L. La méthode cryogénique est une solution très attrayante. Cependant, après l'hélium, l'hydrogène est le gaz le plus difficile à liquéfier dans la mesure où sa température de liquéfaction est de -253°C. Cette technique est utilisée dans le domaine spatial car la capacité est supérieure à celle obtenue pour le stockage sous pression (*i.e.* 71 g/L). Cependant, la grande dépense d'énergie nécessaire pour effectuer la liquéfaction (au minimum 25 % du PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur) est un frein à son développement. Ces deux méthodes de stockage de l'hydrogène sont donc coûteuses en énergie et de plus assez dangereuses. Lors de cette thèse nous nous intéressons au stockage solide de l'hydrogène pour lequel l'hydrogène interagit via des liaisons fortes (chimisorption) ou des liaisons faibles (physisorption) avec un solide.



Chacune des trois méthodes (stockage gazeux, liquide et solide) présente des avantages et des inconvénients en fonction de l'application visée. Le stockage solide, étudié plus récemment, présente de gros avantages en termes de capacité volumique (*i.e.* 100 à 200 g/L) et de sécurité. Nous avons focalisé nos efforts sur les hydrures métalliques à base de magnésium.

L'hydrure de magnésium  $\text{MgH}_2$  est, à ce jour, le candidat qui offre les meilleurs résultats en termes de capacité massique de stockage (7,6 % massique). Cependant, il est défavorisé par des cinétiques d'hydruration lentes et une température d'utilisation élevée (*i.e.* hydrure très stable). A l'inverse, les intermétalliques (*e.g.*  $\text{AB}_5$ ,  $\text{AB}_2$ ,...) jouissent d'une plus faible stabilité ce qui permet une réversibilité de la réaction avec l'hydrogène à température modérée.

Les travaux rapportés dans ce mémoire de thèse portent sur la synthèse et la caractérisation d'alliages ternaires à base de magnésium ayant potentiellement de bonnes propriétés de sorption d'hydrogène. Pour cela, nous avons choisi d'étudier les systèmes TR-M-Mg (avec TR = Terres Rares, M = métaux de transition). Au sein de ces systèmes, une étude exploratoire a été faite afin d'identifier et de caractériser de nouvelles phases dans la partie la plus riche en magnésium afin d'avoir les composés les plus légers possibles.

Ce manuscrit se divise en trois parties suivi d'une conclusion. La première partie présente des généralités sur les méthodes de stockage de l'hydrogène à l'état solide. Une attention particulière a été accordée au magnésium et aux intermétalliques.

La deuxième partie présente l'étude exploratoire de quelques diagrammes ternaires des systèmes TR-M-Mg (TR = Nd, Gd et M = Ni, Cu), à partir d'une composition initiale  $\text{TR}_{10}\text{M}_{10}\text{Mg}_{80}$ . Dans le système Nd-Ni-Mg, trois nouvelles phases ont été identifiées ( $\text{NdNiMg}_5$ ,  $\text{Nd}_{6,5}\text{Ni}_{6,5}\text{Mg}_{87}$  et  $\text{NdNiMg}_2$ ). Dans le système Gd-Cu-Mg nous avons identifié 2 phases :  $\text{GdCuMg}_{12}$  et  $\text{GdCuMg}_4$ . L'optimisation des conditions expérimentales pour tendre vers un système cristallisé et monophasé est discutée pour ces deux systèmes.

Le troisième chapitre présente une étude détaillée sur le nouveau composé ternaire  $\text{NdNiMg}_5$ . La structure cristalline a été étudiée par diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudres. Cette phase cristallise dans une maille orthorhombique (groupe d'espace  $\text{Cmcm}$ ). Les propriétés physiques et la réactivité de ce composé vis-à-vis de l'hydrogène sont discutées.

Une conclusion termine ce manuscrit et les perspectives de ce travail sont exposées.

# ***CHAPITRE I :***

## ***GENERALITES SUR***

### ***L'HYDROGENE\****

\* Ce chapitre est basé principalement sur une compilation d'extraits de chapitres de thèses soutenues au sein du laboratoire sur cette même thématique (Thèse de Cristina (Petrache) STAN [1], Thèse de Jean-Gabriel ROQUEFERE [5] et Thèse de Samuel COUILLAUD [96]). Les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail sont également décrits dans ces différentes thèses.

## ***I.1 Production de l'hydrogène***

Aujourd'hui, la production de l'hydrogène augmente fortement pour satisfaire la demande industrielle croissante. L'hydrogène peut être produit à partir de plusieurs sources. Les principales méthodes de production sont :

### ***a. Le vaporeformage [1]***

Aujourd'hui, environ 95% de l'hydrogène est produit à partir de combustibles fossiles par reformage (*i.e.* chauffage des hydrocarbures). Il est à noter qu'il existe plusieurs types de reformage et le procédé le plus courant est le vaporeformage du gaz naturel qui est le procédé le moins cher (*i.e.* exposition du gaz naturel sous une vapeur d'eau très chaude). L'inconvénient majeur de cette technique est la quantité de gaz carbonique rejetée dans l'atmosphère. La réaction de vaporeformage est la suivante (réaction I.1) :

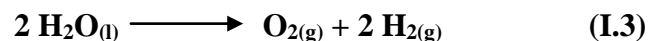


Cette réaction, très endothermique, nécessite un apport continu d'énergie. Le monoxyde de carbone (CO) produit est ensuite transformé (à  $T = 800 - 900^\circ\text{C}$  et  $P = 3,3 \text{ MPa}$ ), par conversion, en  $\text{CO}_2$  avec production complémentaire de  $\text{H}_2$  (réaction I.2).



### ***b. L'électrolyse de l'eau [1]***

Ce processus repose sur le fait que l'énergie électrique permet de dissocier la molécule d'eau en ses deux éléments constitutifs, (*i.e.* l'hydrogène et l'oxygène) comme le montre la réaction I.3. Ce procédé très intéressant du point de vue écologique (absence de rejet de gaz à effet de serre). Le coût de la production d'hydrogène par cette voie est cependant trois à quatre fois plus élevé que le vaporeformage.



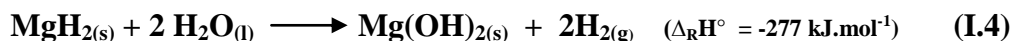
### ***c. La biomasse [1]***

Dans le domaine de l'énergie, le terme de biomasse regroupe l'ensemble des matières organiques pouvant devenir des sources d'énergie qui se renouvellent à la surface de la terre. Le résultat de la gazéification thermique est un mélange de dihydrogène et de monoxyde de carbone que l'on purifie ensuite.

Cette voie est très attrayante car la quantité de CO<sub>2</sub> dégagée au cours de la conversion de la biomasse en hydrogène est à peu près la même que celle provenant de la photosynthèse, d'où un écobilan nul.

Il existe d'autres méthodes de production d'hydrogène tels que le craquage du méthanol, la gazéification du charbon ( $\Delta_R H^\circ = +131$  kJ/mole), à partir de l'énergie nucléaire, par hydrolyse de l'hydruure de magnésium (réaction I.4), ...

En 2013, T. Tayeh *et al.* [2] ont montré que cette dernière méthode pouvait être considérée comme très intéressante (car peu coûteuse). La formation d'une couche d'hydroxyde de magnésium sur la surface des particules MgH<sub>2</sub> peut rendre cette réaction incomplète. Toutefois, le broyage, l'ajout d'acides, les ultrasons et l'augmentation de la température permettent de résoudre ces problèmes.



## ***I.2 Différents modes de stockage d'hydrogène [1]***

Une fois produit, l'hydrogène doit être stocké pour pouvoir ensuite être distribué. La problématique du stockage est l'un des verrous technologiques pour l'usage de l'hydrogène en tant que vecteur d'énergie. D'une part, il doit permettre un haut degré de sécurité et d'autre part, il doit être facile d'utilisation.

Aujourd'hui, l'hydrogène peut être stocké sous trois formes différentes: gazeux, liquide ou solide. Ces trois méthodes de stockage diffèrent par leurs densités volumiques et gravimétriques par leurs aspects sécuritaires et par leurs coûts. Les différents modes présentent chacun leurs avantages et leurs inconvénients selon des critères économiques, énergétiques, de capacités massique et volumique, ...

Les capacités volumiques de stockage offertes par ces différentes méthodes sont représentées en figure I.1. Cette figure met clairement en évidence la faiblesse du stockage sous pression et au contraire la force du stockage solide dans les hydrures métalliques.

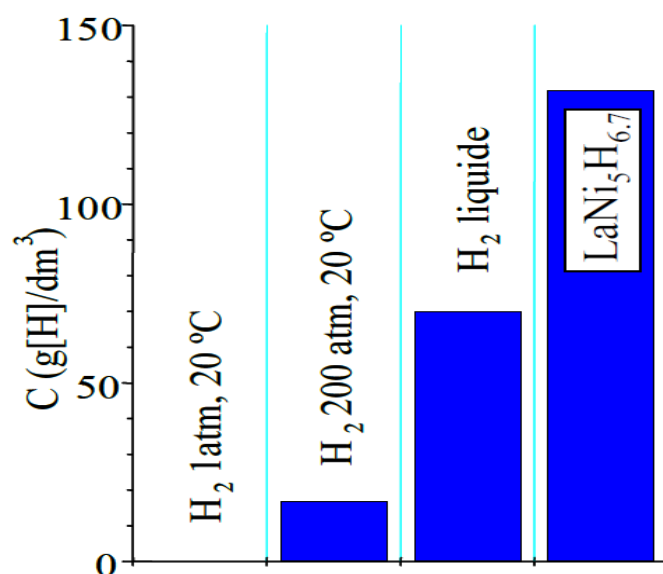


Figure I.1 : Capacités volumiques des différents modes de stockage de l'hydrogène [1].

Les capacités de stockage massiques et volumiques de l'hydrogène dans divers composés ainsi que leurs conditions de stockage [3, 4] sont dressés en figure I.2. La couleur bleu ciel renseigne sur le mode de stockage gazeux et le rouge pour le stockage liquide (cryogénique). Plusieurs couleurs sont utilisées pour le stockage solide afin de distinguer en vert les hydrures conventionnels et en orange les hydrures complexes. Le problème s'avère complexe par le nombre de contraintes à respecter : capacité gravimétrique, capacité volumétrique, coût, cycle de vie, temps de remplissage, température de fonctionnement, . . .

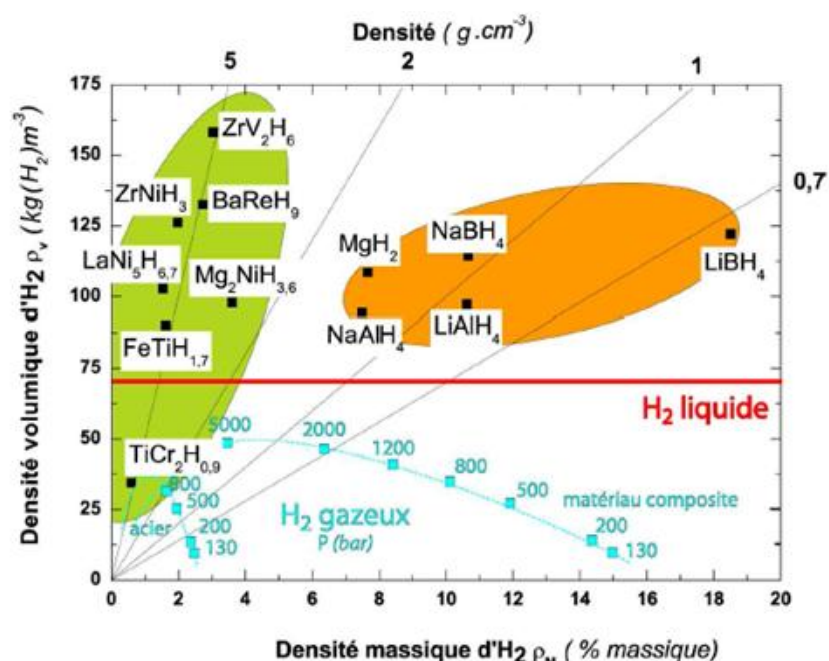


Figure I.2 : Capacités volumique et gravimétrique de candidat réel ou potentiel au stockage de l'hydrogène [3], d'après Züttel [4].

### ***1.2.1 Stockage sous pression [1]***

Le stockage de l'hydrogène sous forme gazeuse est la méthode la plus commune. Pour augmenter la densité, l'hydrogène est comprimé sous haute pression (allant jusqu'à 1300 bars). Ceci impose une consommation d'énergie de 10 à 20 % du PCI (Pouvoir Calorifique Inferieur).

A l'état gazeux et à 293 K, la densité de l'hydrogène est de  $0,0827 \text{ kg/m}^3$  sous une pression de 1 bar, de  $14,49 \text{ kg/m}^3$  sous une pression de 200 et de  $23,66 \text{ kg/m}^3$  sous une pression de 350 bars. L'intérêt de stocker l'hydrogène sous pression réside dans le fait que l'on possède une grande maîtrise de la technologie et que le remplissage est très rapide. Parmi les inconvénients de cette technique il y a : (i) la faible densité volumétrique (conformément à la figure I.1), (ii) la nécessité de concevoir des réservoirs résistants aux chocs et adaptables aux véhicules pour les applications embarquées et (iii) la consommation d'énergie liée à la compression.

### ***1.2.2 Stockage liquide [1]***

Ce mode de stockage est une solution très attrayante. Après l'hélium, l'hydrogène est le gaz le plus difficile à liquéfier dans la mesure où sa température de liquéfaction est de  $-253^\circ\text{C}$ . Cette technique est utilisée dans le domaine spatial. Cependant, le volume de stockage est plutôt faible et nécessite une grande dépense d'énergie. Comme tout liquide cryogénique, l'hydrogène est stocké dans des récipients à double isolations thermique dont le but est de limiter les échanges de chaleur. Bien que la capacité volumique soit 2 à 3 fois supérieure à celle de l'hydrogène gazeux, le volume total du réservoir (du fait des couches isolantes) est similaire à celui d'un réservoir sous pression contenant la même quantité d'hydrogène.

Les avantages de ce mode de stockage sont : (i) le réservoir nécessite moins de place qu'un réservoir sous pression (si l'on optimise les échanges); (ii) le remplissage est une technologie maîtrisée avec des stations-services spécialisées existantes (*i.e.* développées avec l'aide de l'industrie spatiale qui est la principale utilisatrice). Les problèmes majeurs de la liquéfaction sont : (i) la nécessité d'utiliser des cryostats à forte isolation thermique, (ii) le phénomène de *boil-off* (évaporation par échauffement) et (iii) la très grande consommation d'énergie liée à la liquéfaction (de 25 à presque 100 % du PCI).

### ***1.2.3 Le stockage solide [1]***

L'hydrogène peut être stocké dans les hydrures métalliques. En effet, l'hydrogène peut réagir de manière réversible avec certains métaux et alliages. Il réagit avec différents types de poudres métalliques ce qui crée un stockage solide à pression modérée. Il existe deux classes d'hydrures : les hydrures haute et basse température. L'hydrogène absorbé doit être pur pour ne pas détériorer les propriétés absorbantes du matériau. Les densités énergétiques sont faibles pour les hydrures à basse température et fortes pour les hydrures haute température.

L'intérêt d'utiliser les hydrures métalliques pour stocker l'hydrogène est de minimiser le risque de manipuler de grandes quantités de cet élément très réactif. Cette méthode a comme autres avantages le fait que les pressions mises en jeu, à température ambiante, sont relativement faibles et que l'hydrogène obtenu est très pur. Parmi les inconvénients de ce mode nous pouvons citer : (i) la capacité qui est encore limitée, (ii) la cinétique de remplissage est lente à basse température, (iii) le coût est élevé pour certains métaux (V, Zr, terres rares)...

Dans le tableau I.1, une comparaison des conditions d'hydruration de différents composés métalliques est présentée.

***Tableau I.1 : Conditions d'hydruration de différents composés métalliques  
(Cm = capacité massique) [1].***

<b>Composés métalliques</b>	<b>P (bar)</b>	<b>T (K)</b>	<b>Cm (%)</b>	<b>Hydruire formée</b>
<b><i>LaNi<sub>5</sub></i></b>	1,7	298	1,4	LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>
<b><i>ZrV<sub>2</sub></i></b>	1E-8	323	3,0	ZrV <sub>2</sub> H <sub>5,5</sub>
<b><i>TiFe</i></b>	5	303	1,9	TiFeH <sub>2</sub>
<b><i>Mg<sub>2</sub>Ni</i></b>	1	555	3,6	Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>
<b><i>bcc</i></b>	10	313	2,6	TiV <sub>2</sub> H <sub>4</sub>

### ***1.3 Matériaux à hautes surface spécifique [5]***

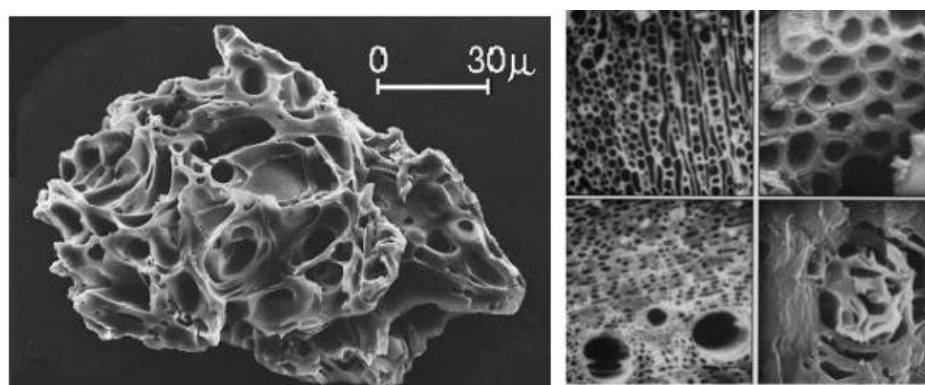
Les matériaux micro-, méso- ou nano-poreux ainsi que certaines structures enchevêtrées peuvent être utilisées pour le stockage de l'hydrogène, grâce aux hautes surfaces spécifiques qu'elles génèrent (typiquement supérieures à 2000 m<sup>2</sup>/g). Le gaz y est physisorbé via des liaisons faibles de type Van der Waals, ou chimisorbé par création de liaisons C-H.

Ces matériaux sont défavorisés par une très faible densité ( $0,3 < d < 0,5$ ), une température de stockage basse et des difficultés de synthèse. Trois exemples sont présentés par la suite.

### ***1.3.1 Charbon actif [5]***

Un traitement par pyrolyse permet au carbone graphitique d'acquérir une structure enchevêtrée de feuillets bêta et d'hélices alpha. Des pores sont ainsi créés offrant à l'hydrogène sous pression la possibilité de s'adsorber en surface (90 % de microporosité en volume, figure I.3). De nombreux chercheurs ont largement contribué à la compréhension du processus d'adsorption dans ces matériaux, et ont pu obtenir des résultats encourageants [6, 7].

La large distribution en diamètre des pores fait de ces matériaux des bons candidats pour le stockage des molécules simples ou complexes, en gaz ou en solution. L'hydrogène peut y être stocké avec une capacité massique de 5 %.



***Figure I.3 : la microstructure poreuse des charbons actifs [8].***

### ***1.3.2 Nanotubes de carbone [5]***

Les propriétés de sorption des nanotubes de carbone ont été étudiées dès leur découverte en 1993 [9]. A.C. Dillon *et al.* [10] avaient proposé un modèle d'interactions C-H<sub>2</sub> par physisorption ou chimisorption, dans des nanotubes à simples ou multiples (2) parois (Figure I.4). En se basant sur l'hypothèse que l'hydrogène était localisé uniquement à l'intérieur des nanotubes, certains auteurs ont annoncé des performances allant jusqu'à 60 % en masse [11-12]. Les explications de ces résultats aberrants d'après A.C. Dillon *et al.* [10] sont:

- L'hypothèse de départ était infondée avec les molécules H<sub>2</sub> se plaçant préférentiellement entre les tubes et non à l'intérieur ;
- Les nanotubes de carbone étant étudiés depuis peu, leur synthèse était mal contrôlée (par LASER ou arc électrique) [13] et les nombreuses impuretés pouvaient avoir un impact sur les propriétés de sorption ;



- Certaines mesures expérimentales gravimétriques pouvaient être remises en cause.

Les conditions de stockage sont ainsi plus intéressantes que pour les charbons actifs, mais la pression d'hydrogène nécessaire à l'obtention d'une capacité massique de 5 % reste néanmoins élevée (> 100 bars).

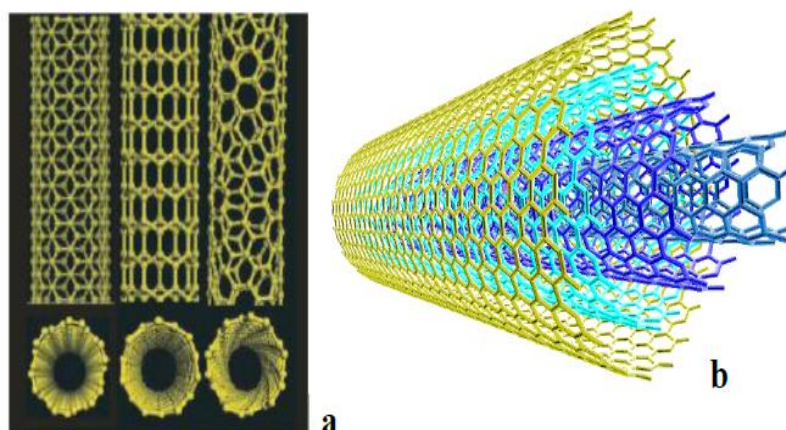


Figure I.4: Représentation de nanotubes SWNT<sup>1</sup> (a) et MWNT<sup>2</sup> (b) [11].

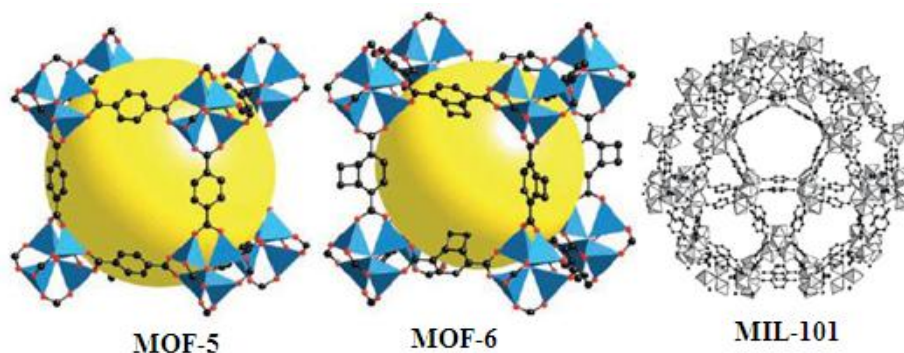
### I.3.3 Les édifices métallo-organiques (MOFs)

Les édifices métallo-organiques, en abrégé MOFs ou MIL (Metal Organic Frameworks ou Matériaux de l'Institut Lavoisier), ont été synthétisés pour la première fois en 1999 par l'équipe du professeur Yaghi, puis abondamment étudiées par la suite en raison de leurs grandes surfaces spécifiques [12, 13]. Ce sont des réseaux de coordination avec des ligands organiques. La grande diversité de clusters métalliques et de liens organiques possibles a entraîné une multiplication de ces matériaux notés MOF-n ou MIL-m. Ils sont caractérisés par des structures très flexibles, ce qui permet de contrôler facilement la porosité et la structure de la surface [14]. Parmi les premiers édifices étudiés pour le stockage de l'hydrogène nous donnons à titre d'exemple les composés MOF-5, MOF-6 et MIL-101 (de 4 à 8 wt.% pour une température de -195,8°C) (Figure I.5). A température ambiante, la capacité de stockage de ces matériaux ne dépasse pas 1 % [15].

---

SWNT<sup>1</sup> : Single-Wall NanoTube (simples parois)

MWNT<sup>2</sup> : Multi-Wall NanoTube (multiples parois)



*Figure I.5 : Réseaux métallo-organiques MOF-5 et MOF-6 et MIL-101 [15].*

#### ***I.4 Hydrures Chimiques [5]***

Certains composés riches en hydrogène ont la faculté de se décomposer thermiquement et de se reformer sous pression, assurant de ce fait la réversibilité chimique indispensable aux matériaux de stockage.

##### ***I.4.1 Amidures / imidures***

L'amidure de lithium  $\text{LiNH}_2$  est susceptible de réagir avec l'hydruure de lithium  $\text{LiH}$  selon l'équation (I.5) pour former successivement l'imidure puis le nitrure de lithium (capacité massique théorique de 12 %)



Depuis plus d'un siècle [16], cette réaction est connue mais son application pour l'hydrogène date de 2002 [17-19]. La stabilité de ces systèmes reste trop importante ce qui empêche la réversibilité totale. Par ailleurs, ces matériaux sont hautement hygroscopiques et s'enflamment spontanément en présence de vapeur d'eau, ce qui rend leur manipulation peu aisée.

##### ***I.4.2 Alanates et borohydrures [5]***

Les alanates et borohydrures permettent d'atteindre des capacités de 5,6 à 13,6 wt.% [20-21]. Toutefois, la réversibilité de ces systèmes n'est pas aisée. Les réactions sont écrites ci après :



## I.5 Les hydrures métalliques

### I.5.1 Réaction d'un métal avec l'hydrogène [1]

Les hydrures métalliques sont formés par réaction solide-gaz, à partir de certains métaux ou composés intermétalliques susceptibles de former des liaisons réversibles avec l'hydrogène. La figure I.6 présente de manière schématique le processus réactionnel, qui fait intervenir une première étape de dissociation des molécules d'hydrogène en surface, puis une seconde étape de diffusion des atomes d'hydrogène dans le métal (réaction I.8).



La réaction d'absorption est exothermique. La force de la liaison métal - hydrogène dépend du nombre d'atomes d'hydrogène mis en jeu dans la réaction, des distances H-H et M-H dans le solide, ainsi que de la taille de l'atome métallique. La capacité d'absorption d'hydrogène est exprimée soit en nombre d'atomes d'hydrogène par unité formulaire (H/u.f.) soit en nombre d'atomes H par métal (H/M) soit encore en masse d'hydrogène par masse de composé (wt.%).

Dans un même volume, on peut stocker jusqu'aux deux fois plus d'hydrogène dans les hydrures métalliques que dans l'hydrogène liquide (*i.e.* 70g.L<sup>-1</sup> pour l'hydrogène liquide et 100 à 200 g.L<sup>-1</sup> pour les hydrures).

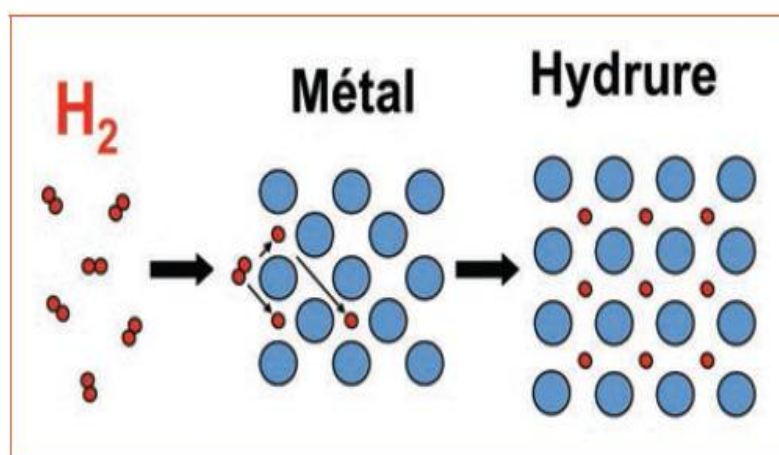


Figure I.6 : Réaction de l'hydrogène avec le métal : dissociation de l'hydrogène en surface, diffusion dans le métal et formation de l'hydrure métallique [22].

De manière schématique, dans le tableau périodique (Figure I.7), les éléments sur la gauche (en rouge sur la figure) de la classification périodique forment des hydrures stables et ceux situés à droite (en bleu sur la figure) forment des hydrures instables. Des hydrures de stabilité intermédiaire sont obtenus (*i.e.* ZrNi, TiFe, LaNi<sub>5</sub>, ZrMn<sub>2</sub>,...) en mélangeant des

éléments formant des hydrures stables avec des éléments formant des hydrures instables. Ces hydrures sont réversibles car on peut obtenir leur formation et leur décomposition dans des conditions de température et de pression proches des conditions normales (*i.e.* pression atmosphérique et température ambiante).

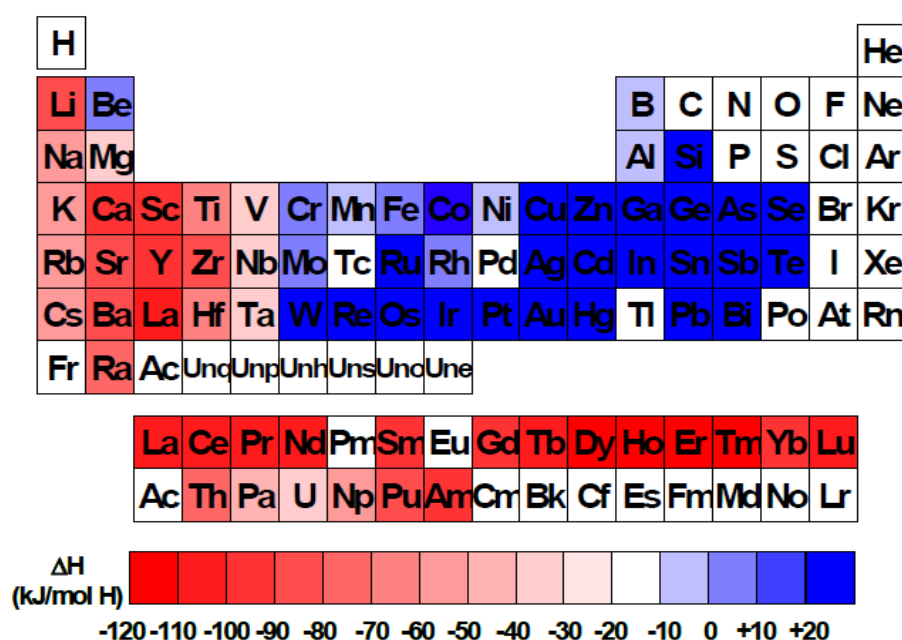


Figure I.7 : Classification périodique des éléments et enthalpie de formation des hydrures métalliques correspondant [1].

### I.5.2 Diagrammes pression - composition – température [1] [5]

Le comportement thermodynamique de l'hydruire est caractérisé par l'isotherme pression composition appelée diagramme PCT ou PCI (Pression Composition à Température fixée ou Isothermes) [1-5]. En effet, on peut suivre l'évolution de la pression d'hydrogène en fonction de la concentration d'hydrogène dans l'hydruire à une température fixe (Figure I.8). On peut décrire la forme de l'isotherme obtenue à l'aide de la règle des phase (équation I.1) :

$$V = n - r + f - \phi \quad (I.1)$$

avec : **V** : la variance (nombre de variables thermodynamiques que l'on peut choisir arbitrairement);

**n** : le nombre d'espèces chimiques en présence ;

**r** : le nombre de relations indépendantes entre les espèces ;

$f$  : le nombre de facteurs physiques influençant l'équilibre (ici la température et la pression) ;

$\phi$  : le nombre de phases.

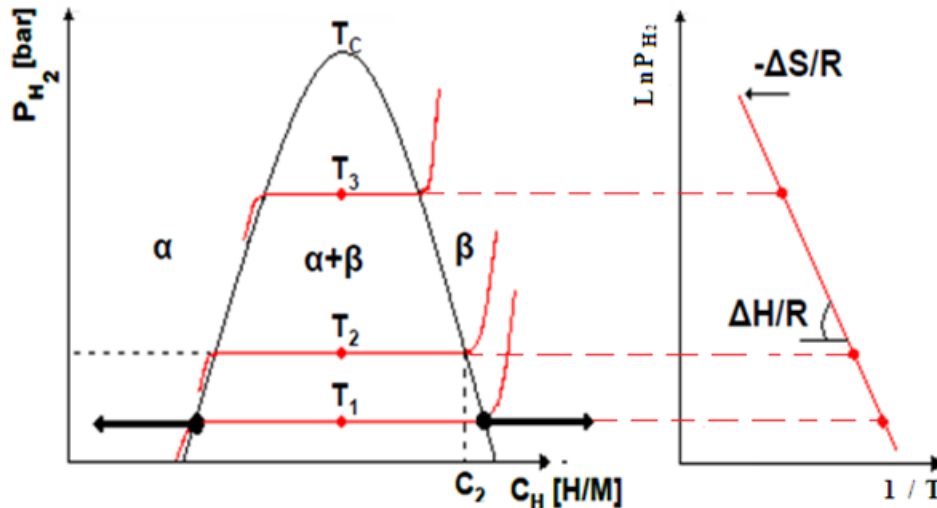


Figure 1.8 : Représentation schématique de courbes théoriques PCT (à droite) et courbe de Van't Hoff correspondante (à gauche) [1].

Cette isotherme présente trois branches :

- Une première branche montante correspond au passage en phase solide de l'hydrogène (phase  $\alpha$ ). Deux espèces chimiques sont présentes : l'hydrogène et l'intermétallique, ainsi que deux phases (le gaz et le solide). Aucune constante d'équilibre ne lie ces phases. L'équation de la variance est :

$$V = 2 - 0 + 2 - 2 = 2 \quad (\text{I.2})$$

A température constante, la pression et la composition varient.

- Un palier (où la pression ne varie pas avec la concentration) qui correspond à l'équilibre entre la phase  $\alpha$  saturée en hydrogène et une phase hydrure (phase  $\beta$ ). Trois espèces et trois phases (2 solides et 1 gaz) sont présentes et il existe une relation d'équilibre entre les différentes espèces chimiques :  $(\alpha + \text{H}_2 \leftrightarrow \beta)$ . L'équation de variance est :

$$V = 3 - 1 + 2 - 3 = 1 \quad (\text{I.3})$$

A température fixée, seule la composition varie, la pression reste constante jusqu'à disparition de la solution solide  $\alpha$ .

- Une seconde branche montante dans laquelle la phase  $\alpha$  a disparu totalement. La phase  $\beta$  continue à s'enrichir en hydrogène lorsque la pression augmente. Elle représente donc une solution solide d'hydrogène dans l'hydrure. Deux espèces chimiques sont présentes (l'hydrogène et la phase  $\beta$ ) ainsi que deux phases (un gaz et un solide). Aucune relation ne lie ces composés. La variance est donc :

$$V = 2 - 0 + 2 - 2 = 2 \quad (\text{I.4})$$

A température constante, la pression et la composition varient.

L'absorption d'hydrogène étant exothermique, on observe un décalage des isothermes vers des pressions plus élevées lorsque la température augmente (en accord avec la loi de Le Chatelier). La pression d'équilibre est reliée à la température par la relation obtenue par intégration de la loi de Van't Hoff en supposant  $\Delta H$  et  $\Delta S$  constant dans le domaine de température étudié ( $\Delta H$  et  $\Delta S$  étant respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation de l'hydrure,  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$ ) :

$$\ln(PH_2) = \Delta H/RT - \Delta S/R \quad (\text{I.5})$$

où : **T** : la température à laquelle la pression d'équilibre a été mesurée;

**R** : la constante des gaz parfaits;

Ces branches permettent également de comparer les stabilités des hydrures selon leurs pentes et leurs conditions d'absorption ou de désorption (Figure I.9).

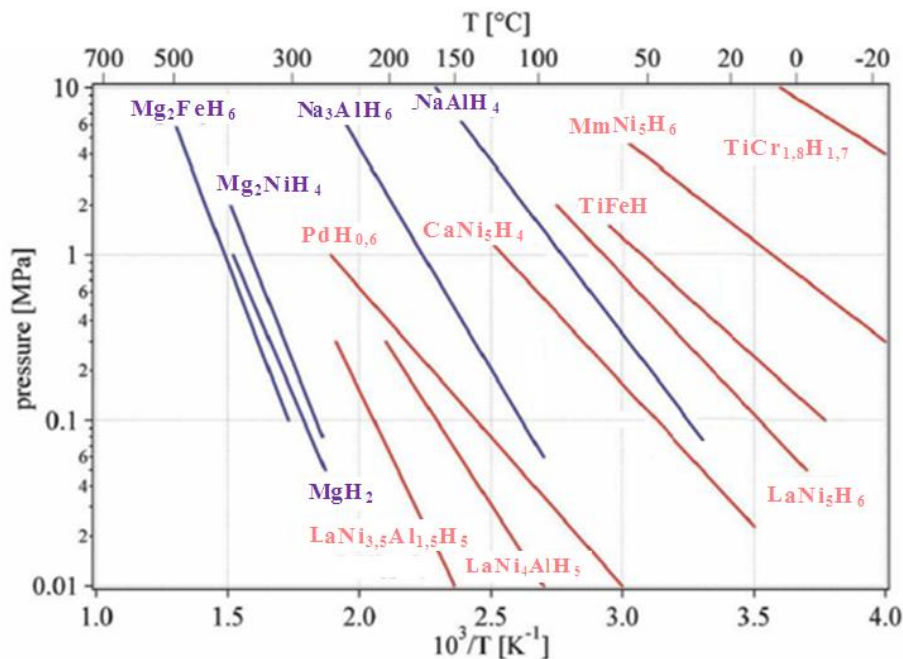


Figure I.9 : Évolution de la pression d'équilibre en fonction de l'inverse de la température pour divers composés intermétalliques [23].

Pour avoir une réaction réversible avec l'hydrogène, la valeur de  $\Delta H$  doit être inférieure à 40 kJ/mole  $H_2$ . Les valeurs de  $\Delta S$  obtenues sont toujours d'environ 120 J/mole  $H_2 \cdot K^{-1}$ . A partir d'une température critique, la lacune de miscibilité disparaît et on n'observe plus qu'une solution solide continue. Dans de nombreux systèmes les réseaux de courbes isothermes ont l'allure de la figure I.10.

Expérimentalement, deux phénomènes sont en désaccord avec la théorie : (i) une légère inclinaison du palier de pression (expliquée par des gradients de composition au sein de la phase intermétallique) [24] et (ii) une hystérèse entre les pressions d'absorption et de désorption pouvant s'expliquer par différents processus, notamment le relâchement des contraintes lors de la désorption, la création de défauts [25] dans la matrice métallique ou l'existence de défauts de mise à l'équilibre.

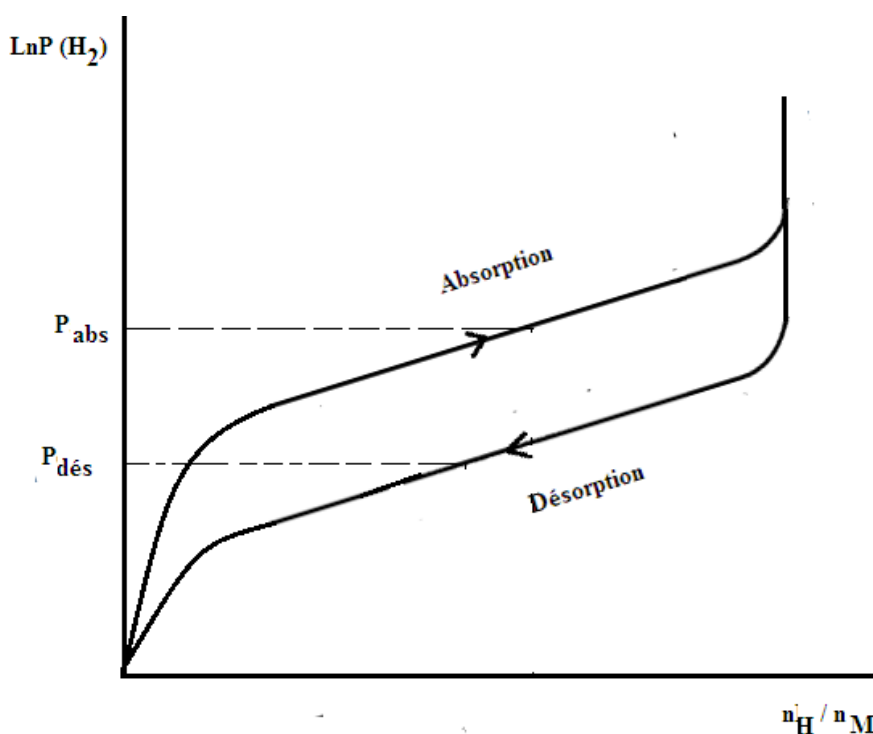


Figure I.10 : Courbe PCI : mise en évidence d'une pression d'absorption et d'une pression de désorption (boucle d'hystérèse) [3].

### I.6 Les différentes familles d'intermétalliques [1]

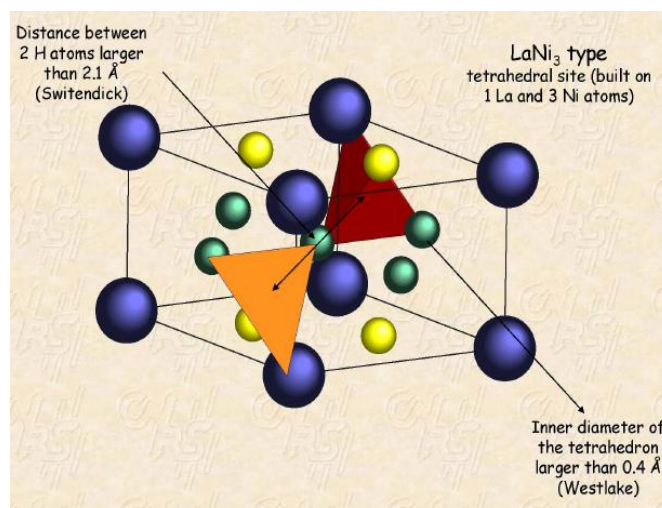
Aujourd'hui, les recherches scientifiques s'orientent vers l'exploration de nouveaux intermétalliques hydrurables. Les principales motivations sont l'élargissement des gammes de température et des champs de pression d'utilisation des composés disponibles. Plusieurs objectifs sont visés : (i) augmentation des capacités massiques de stockage, (ii) meilleure réversibilité, (iii) tenue en cyclage, (iv) amélioration des cinétiques de réaction, ...



Les principales familles d'hydrures intermétalliques sont du type  $AB_n$ . L'élément «A» est généralement une terre rare et «B» est un élément de transition. Différentes classes d'hydrures ont été étudiées intensivement [1-26].

### I.6.1 Les composés $AB_5$

Les remarquables propriétés d'hydruration des composés de type  $AB_5$  ont été découvertes en 1969, avec l'étude du composé binaire  $SmCo_5$ , puis de  $LaNi_5$ . Ces composés cristallisent avec une symétrie hexagonale (G.E.  $P6/mmm$ ) de structure type  $CaCu_5$  (Figure I.11). Des solutions solides de substitutions peuvent être facilement synthétisées : toutes les terres rares en toute proportion sur le site A et le manganèse, le fer, le cobalt, le cuivre, l'aluminium ou encore l'étain sur le site B dans des proportions assez importantes. L'utilisation des composés  $LaNi_5$  comme matériau d'électrode négative a très tôt été envisagée [25-26].



**Figure I.11 : Structure type  $CaCu_5$  et mise en évidence des différents sites occupés par l'hydrogène : (a)  $TRMgNi_2$  ; (b)  $TR_2Ni_2$  ; (c)  $TRNi_3$  ; (d)  $[Ni_4]$  [1].**

Le composé binaire  $LaNi_5$  absorbe jusqu'à 6,7 H/u.f. dans des conditions de pression et de température proches de l'ambiante [27]. Les sites répertoriés sur la figure I.11 ne sont donc que partiellement occupés de manière à satisfaire les critères de Switendick ( $d_{H-H} > 2,1 \text{ Å}$ ) et de Westlake ( $R_{site} > 0,4 \text{ Å}$ ) [28]. Le remplacement d'une partie du nickel par d'autres métaux, notamment par du cobalt, du manganèse et de l'aluminium permet d'adapter la valeur de la pression d'équilibre aux besoins de l'application, d'augmenter le nombre de cycles d'absorption/désorption et d'améliorer la résistance à la corrosion [29].

Comme le montre la figure I.12, les substitutions multiples [30] permettent de moduler la pression d'équilibre de l'hydrures en jouant sur la composition et donc sur les paramètres de maille.



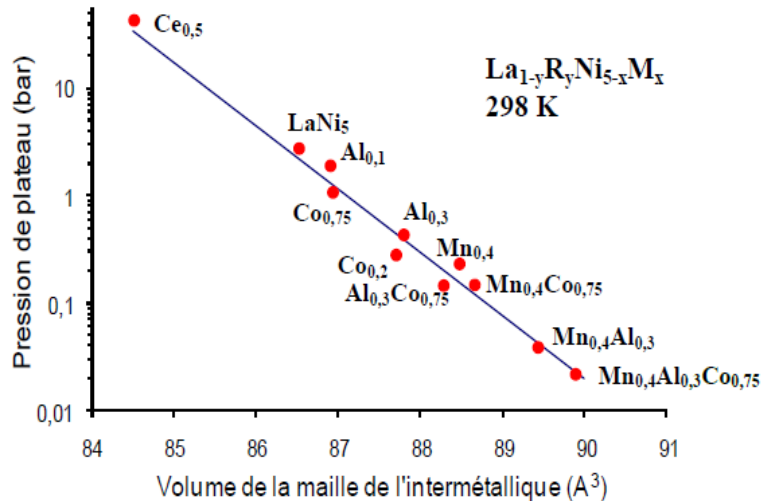


Figure I.12 : Dépendance linéaire de la pression d'équilibre en fonction du volume de maille d'intermétalliques  $AB_5$ . Substitution partielle de Lanthane par Ce, Ni, Al, Mn, Co [31, 32].

### I.6.2 Les composés $AB_2$

Ce sont des phases de Laves qui cristallisent dans une structure cubique ou hexagonale selon le rapport des rayons atomiques et des concentrations en électrons d [33]. Généralement, le site A est occupé par un élément du groupe IV A (Ti, Zr ou une terre rare) et le site B est occupé par un élément de transition de la première rangée. Les premières études de l'hydruration des composés  $AB_2$  ont été effectuées par Pebler et Gulbransen [33] ( $ZrV_2$ ,  $ZrCr_2$  et  $ZrMn_2$  absorbent environ 4 H/u.f.). Les composés de stœchiométrie  $AB_2$  cristallisent dans l'une des trois structures type : structure type  $MgCu_2$ , structure type  $MgZn_2$  ou structure type  $MgNi_2$  [34-37].

### I.6.3 Les composés $AB$

Ces composés cristallisent avec des structures cubique type CsCl ou orthorhombique type CrB ou FeB. Le premier composé étudié pour ses propriétés d'absorption d'hydrogène a été  $ZrNi$  [38]. D'autres composés de type  $AB$  absorbant l'hydrogène comme  $TiFe$ ,  $TiNi$ ,  $ZrCo$ ,... ont été étudiés (capacité massique entre 2 et 3 H/u.f.). Le composé binaire  $TiFe$  fut le premier à présenter un vif intérêt pour une application potentielle [39]. Substitué avec du Mn, il se présente comme étant l'un des intermétalliques les moins chers. Toutefois son activation (*i.e.* première absorption) nécessite des conditions de températures et de pression sévères. Le composé  $TiNi$  a été utilisé dans les premiers accumulateurs électrochimiques utilisant des hydrures métalliques [40].

Il existe d'autres familles d'intermétalliques pouvant absorber l'hydrogène de façon réversible [41]. Parmi elles, les composés  $AB_3$  [42-44],  $A_2B_7$ ,  $A_6B_{23}$ ,  $A_2B_{17}$ ,  $A_3B$ , les

composés de type ABC (structure orthorhombique de type TiNiSi, G.E. Pnma), les alliages BCC (certains de ces alliages ont une capacité massique de stockage d'environ 3 %) [45], ... Toutefois, aucun de ces systèmes ne possède des propriétés supérieures à celles des composés cités auparavant (Mg et LaNi<sub>5</sub> principalement).

### I.7 Les intermétalliques ternaires $TR_xM_yMg_z$

Les intermétalliques ternaires  $TR_xM_yMg_z$  (TR = Terre Rare, M = Métal de transition) ont été étudiés de manière intensive au cours de ces dernières années du point de vue des propriétés mécaniques, physiques [46, 47] et de leur comportement d'hydrogénation [48-52]. Ces composés peuvent être facilement obtenus par fusion dans des tubes de niobium, de tantale ou d'argent [53-57] mais en quantité assez restreinte (1 à 2 g). Ils peuvent aussi dans certains cas être synthétisés via le broyage mécanique [58-60]. Une brève citation de différentes séries de  $TR_xM_yMg_z$ , tels que (i)  $TR_2M_2Mg$ , (ii)  $TRM_4Mg$ , (iii)  $TRMMg_2$  et (iv)  $TRM_9Mg_2$ , sera présentée dans la suite de ce document.

#### a. La famille $TR_2M_2Mg$

Actuellement, plus de 40 intermétalliques ternaires de type  $TR_2M_2Mg$  ont été étudiés. Ils cristallisent dans une maille quadratique de structure type  $Mo_2FeB_2$  [61] (G.E. P4/mbm). Cette structure type se rencontre pour les deux séries  $TR_2Ni_2Mg$  [62] et  $TR_2Cu_2Mg$  [63] mais pas pour le cobalt (on trouve la forme  $Nd_4Co_2Mg_3$  [64] de groupe d'espace P2/m). Deux structures sont présentées à titre d'exemple en figure I-13:  $Ce_2Cu_2Mg$  [65] et  $La_2Ni_2Mg$  [66]. Géométriquement, ces structures peuvent être considérées comme étant un assemblage de prismes trigonaux de terres rares (Ce, La) occupés par le métal de transition (Ni, Cu : blocs de type  $AlB_2$ ) et des cubes de terres rares occupés par le magnésium (blocs de type CsCl) [67].

L'hydruration de certains de ces composés a également été étudiée. Sous 30 bars d'hydrogène et à 100°C, Chotard *et al.* [68] ont montré que  $La_2Ni_2Mg$  absorbe environ 8 H/u.f. pour former l'hydrure très stable  $La_2Ni_2MgH_8$  (1,89% Wt.).

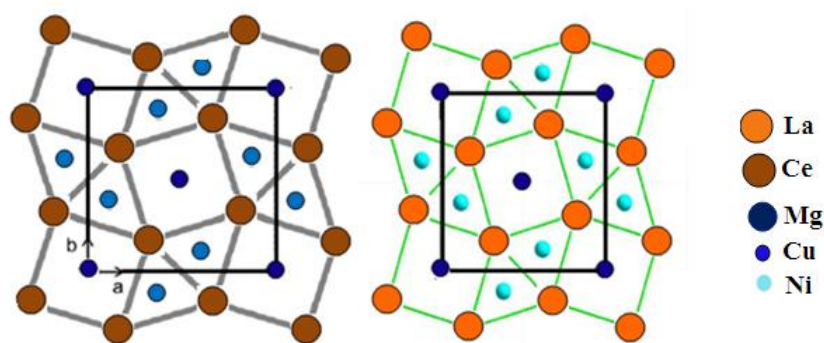
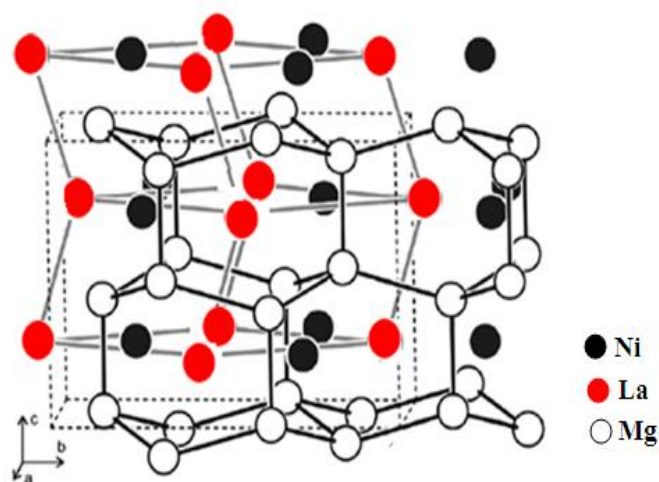


Figure I.13 : Structures des composés  $Ce_2Cu_2Mg$  (à gauche) [69-71] et  $La_2Ni_2Mg$  (à droite) [72].

**b. La famille TRMMg<sub>2</sub>**

L'un des principaux composés de la famille TRMMg<sub>2</sub> est le composé ternaire LaNiMg<sub>2</sub> [73, 74]. Il cristallise dans une maille orthorhombique de structure type MgCuAl<sub>2</sub> [75], avec les paramètres de maille  $a = 4,2266(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 10,303(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 8,360(1) \text{ \AA}$  et dans le groupe d'espace Cmc<sub>2</sub>m. Les premières données sur la structure cristalline et le comportement d'hydrogénation ont été rapporté par Karonik *et al.* [76] et par M. E. Kost *et al.* [77]. Dans cette structure, les atomes de magnésium constitue un réseau tétraédrique (Figure I.14) qui est une version déformée orthorhombique de la structure hexagonale du diamant. Géométriquement, ces structures dérivent de la structure type Re<sub>3</sub>B [78].



**Figure I.14 : Structure cristalline des composés LaNiMg<sub>2</sub> [73].**

En 2003, G. Renaudin *et al.* [79], ont montré que sous 5 bar d'hydrogène et à 200°C, le composé LaNiMg<sub>2</sub> absorbe de façon irréversible l'hydrogène pour former LaNiMg<sub>2</sub>H<sub>7</sub> (capacité massique de 2,8 %). Après hydruration, ce composé devient monoclinique (G.E. : P2<sub>1</sub>/c). Les atomes de deutérium (donc d'hydrogène) se placent dans des sites interstitiels isolés ou forment des complexes tétraédriques [NiD<sub>4</sub>]<sup>4+</sup> (Figure I.15).

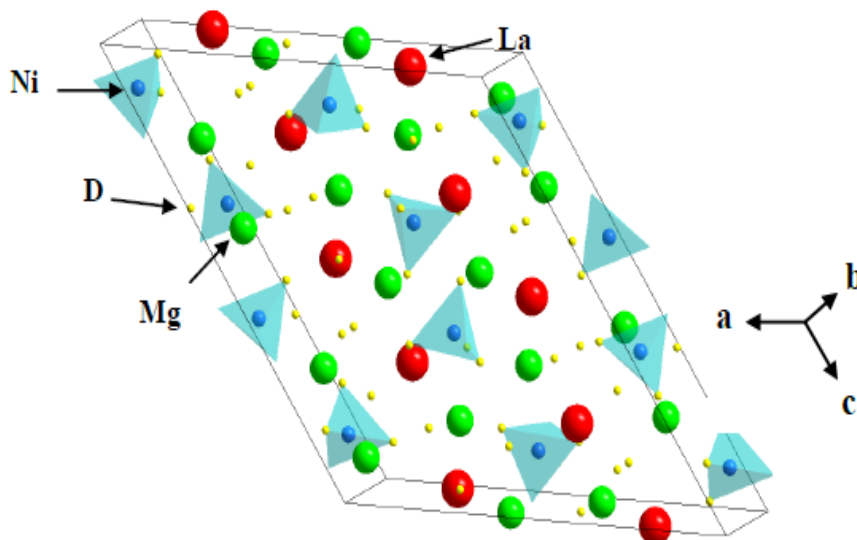


Figure I.15 : Représentation géométrique de la structure de l'hydrure  $\text{LaNiMg}_2\text{D}_7$  [79].

### c. La famille $\text{TRM}_4\text{Mg}$

De nombreux composés  $\text{TRM}_4\text{Mg}$  riches en métaux de transition cristallisent avec une structure dérivée de la structure type  $\text{MgCu}_2$ . Les ternaires  $\text{PrNi}_4\text{Mg}$  ( $a = 7 \text{ \AA}$ , G.E.  $F43m$ ) [80] et  $\text{NdNi}_4\text{Mg}$ , observé sur la section isotherme à  $400^\circ\text{C}$  [81] ( $a = 7,1237(6)\text{\AA}$ , G.E. :  $F4-3m$ ), sont présentés comme exemples de cette série (Figure I.16). Ils cristallisent dans une maille cubique de structure type  $\text{SnCu}_4\text{Mg}$ . Dans ces structures, les atomes de nickel s'assemblent sous forme de tétraèdres déformés (déformation due à la différence de taille entre la terre rare et le magnésium qui induit une contrainte stérique [82]). Une discussion plus détaillée de cette structure a été mentionnée dans les travaux de R. Nesper et A. Simon *et al.* [83-84].

Plusieurs composés dérivant de cette famille ont été mis en évidence pour l'application du stockage solide d'hydrogène. Ces composés ternaires absorbent l'hydrogène de façon réversible à température ambiante et avec de bonnes cinétiques :  $\text{GdNi}_4\text{Mg}$  (0,6 wt.%),  $\text{YNi}_4\text{Mg}$  (1,05 wt.%) [85-86],  $\text{LaNi}_4\text{Mg}$  (environ 1 wt.%) [87-88],  $\text{NdNi}_4\text{Mg}$  (1 wt.%) [89],... Dans ce dernier cas, l'hydruration induit une modification structurale. En effet l'hydrure adopte une structure orthorhombique.

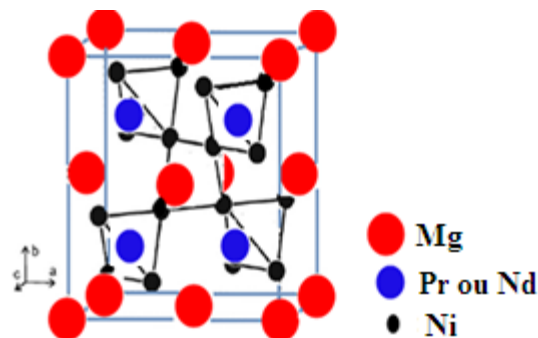


Figure I.16 : Structure cristalline des composés  $\text{PrNi}_4\text{Mg}$  et  $\text{NdNi}_4\text{Mg}$  [80-81].

#### d. La famille $\text{TRM}_9\text{Mg}_2$

La famille  $\text{TRM}_9\text{Mg}_2$  a été intensivement étudiée du point de vue structural et de l'application stockage de l'hydrogène. Nous présentons deux ternaires  $\text{TRNi}_9\text{Mg}_2$  ( $\text{TR} = \text{Y}$ ,  $\text{La-Nd}$ ,  $\text{Sm}$ ,  $\text{Gd}$ ) [90-92] et  $\text{TRCu}_9\text{Mg}_2$  ( $\text{TR} = \text{Y}$ ,  $\text{La-Nd}$ ,  $\text{Sm-Ho}$ ,  $\text{Yb}$ ) [93]. La série à base de nickel dérive de la structure type rhomboédrique  $\text{PuNi}_3$  (G.E.  $R-3m$ ) [94] tandis que les composés riches en cuivre adoptent la structure type  $\text{CeNi}_3$  (G.E.  $P6_3/mmc$ ) [95]. Ces deux structures peuvent être décrites comme étant un empilement selon l'axe  $c$  de sous unités de structures types  $\text{MgZn}_2$ ,  $\text{MgCu}_2$  et  $\text{CaCu}_5$ . La structure du composé  $\text{TRNi}_9\text{Mg}_2$  est présentée en figure I.17. Le composé ternaire  $\text{LaNi}_9\text{Mg}_2$  absorbe de manière réversible à température ambiante, 0,33 % massique pour former l'hydruire  $\text{LaNi}_9\text{Mg}_2\text{H}_{2,3}$  [90-93].

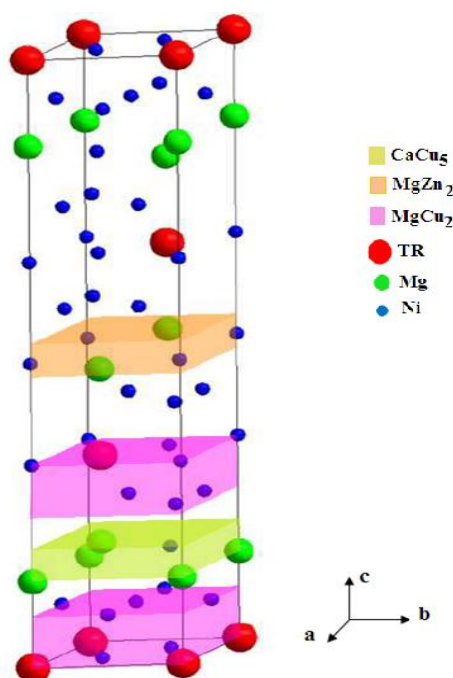


Figure I.17 : la structure type  $\text{TRNi}_9\text{Mg}_2$  [96-97].

## I.8 Quelques composés ternaires riches en magnésium

### I.8.1 Le composé $\text{LaCuMg}_8$ [96, 98]

Le composé  $\text{LaCuMg}_8$  a été mis en évidence par S. Couillaud *et al.*. Ce composé cristallise dans une maille hexagonale dérivant de la structure type  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  présenté en figure I.18 (G.E.  $P6_3/mmc$ ) avec les paramètres de maille  $a = 10,158(2) \text{ \AA}$  et  $c = 10,059(2) \text{ \AA}$  (Figure I.18). Sa comparaison avec la structure  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  fait apparaître un désordre cristallographique induit par le remplacement d'atomes de lanthane et de magnésium par du cuivre.

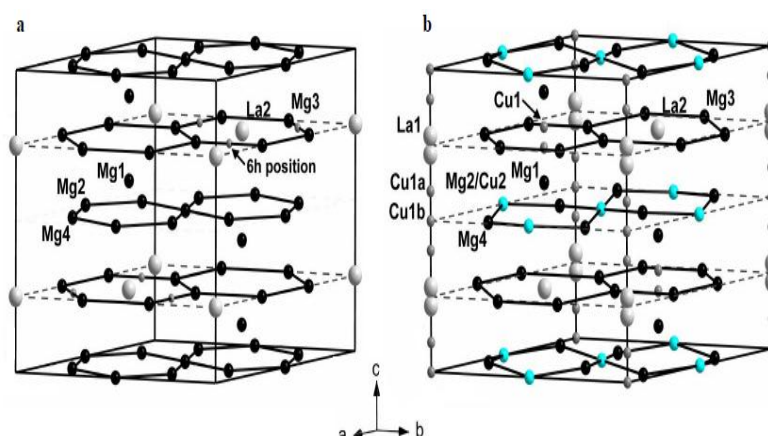
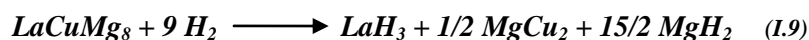


Figure I.18 : Structures cristallines des composés  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  (a) et  $\text{LaCuMg}_8$  (b) [96].

Une similitude de comportement de sorption d'hydrogène a été observée pour les composés  $\text{LaCuMg}_8$  et  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  avec un mécanisme en deux étapes. La première étape (processus d'activation), sous 10 bars d'hydrogène à  $300^\circ\text{C}$ , conduit à une décomposition en  $\text{LaH}_3$ ,  $\text{MgH}_2$  et  $\text{Cu}_2\text{Mg}$ . La capacité massique de stockage maximale d'hydrogène est d'environ 3,2 %. La réaction de décomposition est (réaction I.9) :

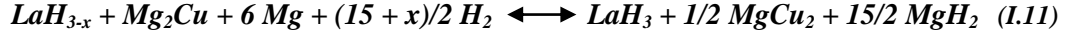


La seconde étape consiste en une désorption réversible de l'hydrogène par le magnésium. On observe dans le même temps la transformation réversible de  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  en  $\text{CuMg}_2$ . La réaction mise en jeu lors de la désorption est la suivante (équation I.10) :



A  $100^\circ\text{C}$ , la phase  $\text{Cu}_2\text{Mg}$  n'est plus visible mais la phase  $\text{CuMg}_2$  de départ est conservée. Ainsi, entre  $200^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$ , la transformation  $\text{Mg}_2\text{Cu} / \text{MgCu}_2$  n'a plus lieu. Cette constatation est en accord avec les travaux de R. Boidin *et al.* [97], qui montrent que  $\text{CuMg}_2$  réagit avec l'hydrogène à haute température ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ) pour former l'hydru de magnésium

MgH<sub>2</sub> et la phase Cu<sub>2</sub>Mg. Ainsi, en fonction de la température d'absorption, le mécanisme d'hydruration est modifié. Pour des températures d'absorption supérieures ou égales à 200°C, nous observons la réaction (I.11) :



A des températures inférieures ou égales à 100°C, la réaction devient (I.12) :

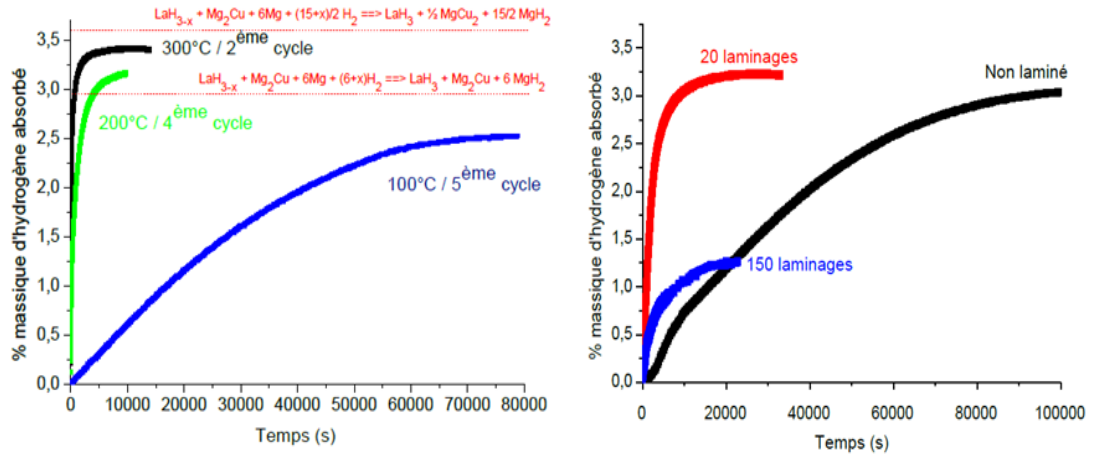
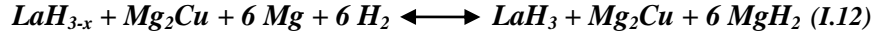


Figure I.19 : Cinétique d'absorption d'hydrogène de composé LaCuMg<sub>8</sub> activé (à gauche), après fusion et après laminage (à droite) [96].

Le broyage et le laminage à froid ont été testés sur ce composé ternaire LaCuMg<sub>8</sub> afin d'améliorer le processus d'activation. Le laminage permet de réduire considérablement le temps nécessaire à l'activation puisque comme le montre la figure I-19, l'absorption est complète en moins d'une heure [97].

### I.8.2 Le composé Gd<sub>13</sub>Ni<sub>9,5</sub>Mg<sub>77,5</sub>

Le composé ternaire Gd<sub>13</sub>Ni<sub>9</sub>Mg<sub>78</sub> a été mis en évidence par C. Stan en 2008 [2] et confirmé par S. Couillaud *et al.* en 2011 [99]. Les propriétés physiques et de sorption d'hydrogène ont été étudiées. L'analyse par diffraction électronique révèle une phase de structure cubique à faces centrées de paramètre  $a_{\text{moy}} \approx 4,55 \text{ \AA}$ . Ce ternaire réagit avec l'hydrogène (équation I.13). Une décomposition en trois phases (*i.e.* MgH<sub>2</sub>, Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> et GdH<sub>2</sub>) est observée lors de la première hydruration à 330°C sous 30 bars.



Les cinétiques d'absorption entre 20°C et 300°C et les cinétiques de désorption entre 260°C et 300°C sont données en figure I.20. Trois phases ont été identifiées après désorption :



GdH<sub>2</sub>, Mg et Mg<sub>2</sub>Ni donc, la réaction observée après la première hydruration est (équation I.14) :

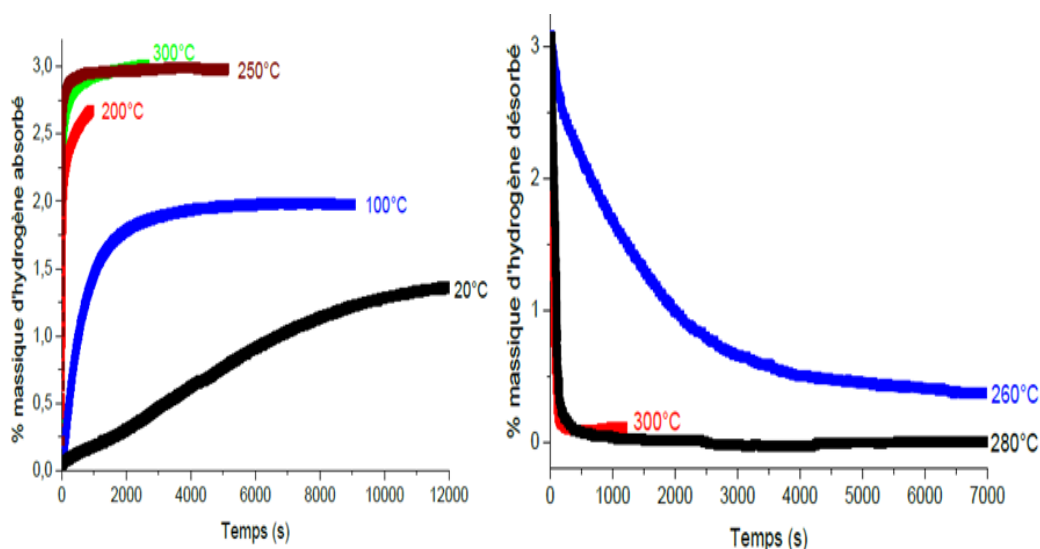
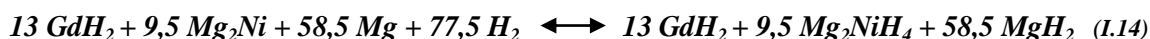


Figure I.20 : Cinétiques d'absorption (à gauche) et désorption (à droite) de composé Gd<sub>13</sub>Ni<sub>9,5</sub>Mg<sub>77,5</sub> sous 10 bars d'hydrogène pour des températures allant de 20°C à 300°C [99].

## I.9 L'hydrogène comme vecteur énergétique

### I.9.1 Accumulateurs Ni-MH [5]

Les accumulateurs nickel métal hydrure (Ni-MH) ont été commercialisés au début des années 1990 et présentent une énergie volumique supérieure d'au moins 30 % par rapport aux accumulateurs Ni/Cd. Ils sont constitués d'hydroxyde de nickel pour l'électrode positive, d'une solution d'hydroxyde de potassium pour l'électrolyte, et d'un alliage hydrurable pour l'électrode négative. Ces batteries sont communément appelées piles rechargeables. Ces batteries sont moins puissantes que les batteries Li-ion [6-100-101]. Toutefois, ces accumulateurs peuvent prendre des allures classiques (AA, LR6,...). Un exemple est présenté en figure I.21 (une capacité de 4500 mAh et une tension de 1,2V).





Figure I.21 : Exemple d'un accumulateur Ni-MH 4500 mAh / 1,2 V [102].

### I.9.2 Les piles à combustible

La pile à combustible a été découverte, en 1839, par le physicien anglais William Grove, pile qui a été reprise, en 1960, par la NASA qui a commencé à l'utiliser pour alimenter en électricité ses véhicules spatiaux. Elle transforme l'énergie chimique en électricité par un processus d'oxydation en ne dégageant que de l'eau. Elle est constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte (Figure I.22). A titre d'exemple d'application, nous pouvons citer le prototype de vélo VAE Gitane Alter Bike [103]. En effet, un groupe français de trois entreprises (Cycleurope, Pragma Industries et Ventec) vient de commercialiser un vélo alimenté à hydrogène. Ce type de vélo fonctionne grâce à des minis cartouches d'hydrogène (faciles à changer, entièrement recyclable) avec une autonomie d'environ 20 km pour chaque cartouche (Figure I.23). Dans ce cas, l'hydrogène est stocké sous forme de borohydrures.

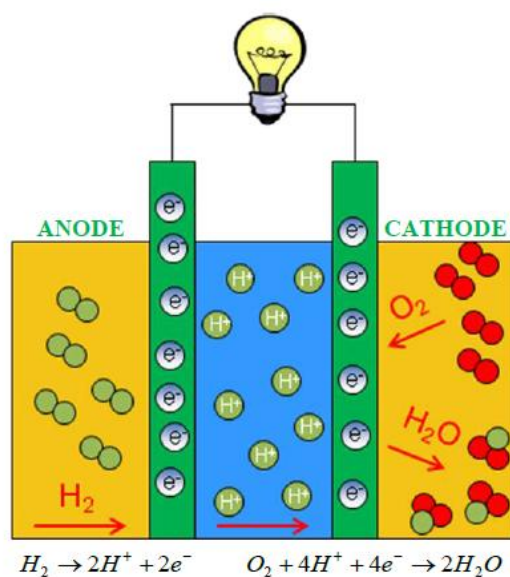


Figure I.22 : Schéma de fonctionnement de la pile à combustible [96].



*Figure I.23 : Le premier vélo électrique à hydrogène : VAE Gitane Alter Bike [103].*

### ***1.10 Conclusion***

Différents types de matériaux susceptibles de stocker l'hydrogène à l'état solide ont été présentés dans ce chapitre. Ainsi, trois grandes catégories de matériaux peuvent être considérées :

- Les systèmes à grande surface spécifique;
- les hydrures chimiques;
- les hydrures métalliques.

L'amélioration de la capacité massique de stockage et des cinétiques d'absorption est l'objectif principal des travaux sur les hydrures métalliques. Par ailleurs, des pressions d'équilibre et des températures proches des conditions ambiantes sont recherchées.

Le magnésium constitue le meilleur métal pour le stockage de l'hydrogène en raison de sa grande capacité d'absorption et de son faible coût. Toutefois, sa grande stabilité est un frein à son développement. Pour ces raisons, les alliages à base de magnésium sont très étudiés. Les systèmes binaires à base de magnésium sont déjà bien connus et c'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux alliages ternaires à base de magnésium.

Le but de cette étude est de mettre en évidence de nouveaux composés riches en magnésium dans le système ternaire TR-M-Mg (où TR = Nd, Gd et M = Ni, Cu).

La structure cristallographique, les propriétés de stockage de l'hydrogène et certaines propriétés physiques seront étudiées pour chaque nouvelle phase identifiée. La réalisation d'un tel projet nécessite une analyse approfondie des systèmes existants et un long travail d'investigation expérimentale (optimisation des protocoles de synthèse pour obtenir des phases pures).

***REFERENCES***  
***BIBLIOGRAPHIQUES***

- [1] Thèse de Cristina (Petrache) STAN : "*Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène*"; cotutelle entre ICMCB \_ Université Bordeaux 1 et l'Université POLITECHNIQUE de Bucarest (2008).
- [2] Tayeh T., Awad A.S., Nakhl M., Zakhour M., Silvain J.F., Bobet J.L.; *International Journal of Hydrogen Energy*, **39** (2014) 3109-3117.
- [3] Thèse de Crivello Jean Claude : "*Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques et électroniques d'hydrures de composés de Haucke*"; Université Paris Sud-Paris XI (2005).
- [4] Züttel A.; *Materials Today*, **6** (2003) 24-33.
- [5] Thèse de Jean-Gabriel ROQUEFERE : "*Nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène*", N° 3792; ICMCB\_Université Bordeaux 1.
- [6] Singer J.P., Mayergoyz A., Portet C., Schneider E., Gogotsi Y., Fischer J.E.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **116**[1-3] (2008) 469-472.
- [7] Guan C., Wang K., Yang C., Zhao X.S.; *Microporous and Mesoporous Materials*, **118** [1-3] (2009) 503-507.
- [8] Ströbel R., Garche J., Moseley P.T., Jörissen L., Wolf G.; *Power Sources*, **159** (2006) 781-801.
- [9] Iijima S., Ichihashi T.; *Nature*, **363**(1993) 603-605.
- [10] Dillon A.C., Gennett T., Alleman J.L., Jones K.M., Parilla P.A., Heben M.J., *IEA Task 12; Metal Hydrides and Carbon*, **C1** (2001) 91-95.
- [11] Dillon A.C., Jones K.M., Bekkedal T.A., Kinag C.H., Bethune D.S., Heben M.J.; *Nature*, **386** (1997) 377-379.
- [12] Li H., Eddouadi M., O'Keeffe M., Yaghi O.M.; *Nature*, **402** (1999) 276-279.
- [13] Yaghi O.M., O'Keeffe M., Ockwing N.W., Chae H.K., Eddaoudi M.; *Nature*, **423** (2003) 705-714.
- [14] Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O. M.; *Nature*, **42** (1999) 276-279.
- [15] Rosi N.L., Eckert J., Eddaoudi M., Vodak D.T., Kim J., O'Keeffe M., Yaghi O.M.; *Nature Sciences*, **300** (2003) 1127-1129.
- [16] Dafert F., Miklauz R.; *Monatshefte Fur Chemie*, **31** (1910) 981-996.
- [17] Chen P., Xiong Z., Luo J., Lin J., Tan K.L.; *Nature*, **420** (2002) 302-305.
- [18] Ichikawa T., Hanada N., Isobe S., Leng H., Fujii H.; *Physical Chemistry B*, **108** (2004) 7887-7892.
- [19] Nakamori Y., Orimo S.; *Journal of Alloys and Compounds*, **370** (2004) 271-275.
- [20] Majzoubn E.H., Gros K.J.; *Journal of Alloys and Compounds*, **356** (2003) 363-367.

- [21] Pinkerton F.E., Meiser G.P., Meyer M.S., Balogh M.P., Kundrat M.; *Physical Chemistry B*, **109** (2005) 6-8.
- [22] Patricia de R., Daniel F., Philippe M., Baccia M., Chaise A., Delhomme B., Garrier S., Miraglia S., Verloop E., Zawilsky B. : "Le stockage solide de l'hydrogène au service des énergies renouvelables".
- [23] Sandrock G. D., Huston E. L.; *Journal of Chemical Technology*, **11** (1981) 754-762.
- [24] Züttel A.; *Materials Today*, **6** (200) 24-33.
- [25] Buschow K.H.J., Van Mal M.H.; *Journal of the Less Common Metals*, **29** (1972) 203.
- [26] Adel M., Al Alam F.: "Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des hydrures d'intermétalliques".
- [27] Percheron-Guégan A., Achard J.C., Sarradin J., Bronoel G., *Brevet Américain*, **6** (1978) 88537.
- [28] Switendick A.C., Zeit; *Physical Chemistry Neue Floge*, **117** (1979) 89.
- [29] Van Vucht J.H.N., Kujipers F.A., Bruning H.C.A.M.; *Philips Research Reports*, **25** (1970) 133.
- [30] Ogawa H., Ikoma M., Kawano H., Matsumoto I.; *Power Sources*, **12** (1988) 393.
- [31] Latroche. M., Percheron-guégan A.; *Annals of Chemistry Materials Science*, **30(5)** (2005) 471-482.
- [32] Achard J. C., "Rare earth ternary hydrides", presented at 2<sup>nd</sup> International Congress on Hydrogen in Metals, Paris (1977).
- [33] Pebler A., Gulbransen E.A.; *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, **239** (1967) 1593.
- [34] Friauf J.B.; *Chemical Society*, **49** (1927) 3107.
- [35] Elliot R.P., Rostocker W.; *Transactions of American Society For Metals*, **50** (1958) 617.
- [36] Friauf J.B.; *Physical Review*, **29** (1927) 34.
- [37] Laves F., Lohberg K., *Nachr. Gottinger Akad. Wiss.; Mathematical Physics Kl. IV Neue Folge*, **(16)** (1932) 59.
- [38] Laves F., Witte H.; *Metall-Wirtschaft*, **14** (1935) 645.
- [39] Libowitz G.G., Hayes H.F., Gibb T.R.P.; *Physical Chemistry*, **62** (1958) 76.
- [40] Sandrock G.D., Goodell P.D.; *Monatshefte Fur Chemie*, **104** (1984) 159.
- [41] Sandrock G.; *Journal of Alloys and Compounds*, **293-295** (1999) 877-888.
- [42] Barkhordarian G., Klassen T., Bormann R.; *Journal of Alloys and Compounds*, **407** (2006) 249- 255.

- [43] Bobet J.L., Kandavel M., Ramaprabhu S.; *Materials and Research*, **21(7)** (2006) 1-6.
- [44] Thèse de Vasile IOSUB ; Université\_Paris, France (2004).
- [45] Aoki K., Masumoto T.; *Journal of Alloys and Compounds*, **194** (1993) 251-261.
- [46] Kainer K.U.; *Ed. Magnesium, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Magnesium Alloys and their Applications*, Wiley, VCH, Weinheim, (2004).
- [47] Hort N., Huang Yu., Kainer K.U.; *Advanced Engineering Materials*, **8** (2006) 235.
- [48] Reilly J.J., Wiswall R.H.Jr.; *Inorganic Chemistry*, **6** (1967) 2220.
- [49] Reilly J.J., Wiswall R.H.Jr.; *Inorganic Chemistry*, **7** (1968) 2254.
- [50] Nagai H., Tomizawa H., Ogasawara T., Shoji K.; *Journal of the Less Common Metals*, **157** (1990) 15.
- [51] Zhou Ye., Erickson L.C., Hjorvasson B.; *Journal of Alloys and Compounds*, **209** (1994) 117.
- [52] Sai Raman S.S., Srivastata O.N.; *International Journal of Hydrogen Energy*, **1** (1996) 207.
- [53] Corbett J.D.; *Inorganic Synthesis*, **22** (1983) 15.
- [54] Pöttgen R., Gulden T., Simon A.; *GIT Labor-Fachzeitschrift*, **43** (1999) 133.
- [55] KuXmann D., Hoffmann R.D., Pöttgen R.; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **624** (1998) 1727.
- [56] Pöttgen R., Lang A., Hoffmann R.D., Kunnen B., Kotzyba G., Mullmann R., Mosel B.D., Rosenhahn C.; *Cristallographic*, **214** (1999) 143.
- [57] Guénée L., Favre-Nicolin V., Yvon K.; *Journal of Alloys and Compounds*, **348** (2003) 129.
- [58] Zaluski L., Zaluska A., Strom-Olsen J.O.; *Journal of Alloys and Compounds*, **253-254** (1997) 70.
- [59] Orimo S., Fujii H., Ikeda K.; *Acta Materialia*, **45** (1997) 331.
- [60] Zhu M., Peng C.H., Ouyang L.Z., Tong Y.Q.; *Journal of Alloys and Compounds*, **426** (2006) 316.
- [61] Rieger W., Nowotny H., Benesovsky F.; *Monatshefte für Chemie*, **95** (1964) 1502.
- [62] Hoffmann R.D., Fugmann A., Rodewald U. Ch., Pöttgen R.; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **626** (2000) 1733.
- [63] R. Mishra, R.-D. Hoffmann, R. Pöttgen; *Zeitschrift für Naturforschung B*, **56** (2001) 239.
- [64] Tuncel S., Hoffmann R.D., Heying B., Chevalier B., Pöttgen R.; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **632** (2006) 2017.

- [65] Pöttgen R., Fugmann A., Hoffmann R.D., Rodewald U.Ch., Niepmann D.; *Zeitschrift für Naturforschung B*, **55** (2000) 155.
- [66] Osamura K., Murakami Y.; *Journal of the Less Common Metals*, **60** (1978) 311.
- [67] Lukachuk M., Pöttgen R.; *Zeitschrift für Kristallographie*, **218** (2003) **767**.
- [68] Chotard J.N., Filinchuk Y., Revaz B., Yvon K.; *Angewandte Chemie International Edition*, **45** (2006) 7770-7773.
- [69] Zhou H., Wang Y., Yao Q.; *Journal of Alloys and Compounds*, **407** (2006) 129.
- [70] Mishra R., Hoffmann R.D., Pöttgen R.; *Zeitschrift für Naturforschung B*, **56** (2001) 239.
- [71] Rodewald Ute.Ch., Chevalier B., Pöttgen R.; *Journal of Solid State Chemistry*, **180** (2007) 1720-1736.
- [72] Hoffmann R.D., Fugmann A., Rodewald U.Ch., Pöttgen R.; *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **626** (2000) 1733-1738.
- [73] Kainer K.U.; *Magnesium Edition*, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Magnesium Alloys and their Applications, Wiley, VCH, Weinheim, (2004).
- [74] Renaudin G., Guénée L., Yvon K.; *Journal of Alloys and Compounds*, **350** (2003) 145.
- [75] Kost M.E., Shilov A.L., Kuznetsov N.T., Russ.; *Inorganic Chemistry*, **33** (1988) 467.
- [76] Karonik V.V., Kazakov D.N., Andrievskii R.A., Bogachakova O.P.; *Journal of Inorganic Materials*, **20** (1984) 207.
- [77] Pöttgen R., Lukachuk M., Hoffmann R.D.; *Zeitschrift für Kristallographie*, **221** (2006) 435.
- [78] Fickenscher Th., Pöttgen R.; *Journal of Solid State Chemistry*, **161** (2001) 67.
- [79] Renaudin G., Guénée L., Yvon K.; *Journal of Alloys and Compounds*, **350** (2003) 145-150.
- [80] Pan Y.Y.C., C.S.; *Acta Physica Sinica*, **34** (1985) 384-389.
- [81] Guénée L., Favre-Nicolin V. and Yvon K.; *Journal of Alloys and Compounds*, **348** (2003) 129-137.
- [82] Emsley J.; *The Elements*, Oxford University Press, Oxford, (1999).
- [83] Nesper R., Miller G.J.; *Journal of Alloys and Compounds*, **197** (1993) 109.
- [84] Simon A.; *Angewandte Chemie*, **95** (1983) 94.
- [85] Zaremba R., Rodewald U.Ch., Pöttgen R.; *Zeitschrift für Kristallographie Supplement*, **24** (2006) 161.
- [86] Bobet J.L., Lesportes P., Roquefere J.G., Chevalier B., Asano K., Sakaki K., Akiba E.; *International Journal of Hydrogen Energy*, **32** (2007) 2422-2428.
- [87] Aono K., Orimo S., Fujii H.; *Journal of Alloys and Compounds*, **309** (2000) L1-L4.

- [88] Geibel C., Klinger U., Weiden M., Buschinger B., Steglich F.; *Physica B*, **237-238** (1997) 202.
- [89] Zaremba R., Rodewald U.Ch., Hoffmann R.D., Pöttgen R.; *Monatshefte für Chemie*, **139** (2008) 481-487.
- [90] Kadir K., Noréus D. and Yamashita I.; *Journal of Alloys and Compounds*, **345** (2002) 140-143.
- [91] Kadir K., Sakai T., Uehara I.; *Journal of Alloys and Compounds*, **287** (1999) 264.
- [92] Kadir K., Sakai T., Uehara I.; *Journal of Alloys and Compounds*, **302** (2000) 112.
- [93] Solokha P., Pavlyuk V., Saccone A., De Negri S., Prochwicz W., Marciniak B., Rozycka-Sokoowska E.; *Solid State Chemistry*, **179** (2006) 3073.
- [94] Cromer D.T., Olsen C.E.; *Acta Crystallographica*, **12** (1959) 689.
- [95] Sands D. E., Zalkin A., Krikorian O.H.; *Acta Crystallographica*, **12** (1959) 461.
- [96] Thèse de Samuel COUILLAUD : "Synthèse, structure, propriétés physiques et réactivité vis-à-vis de l'hydrogène de nouveaux composés ternaires à base de magnésium"; ICMCB\_Université Bordeaux 1, N°4288, (2011).
- [97] Boidin R., Couillaud S., Gaudin E., Huot J., Bobet J.L.; *Solid State Phenomena*, **170** (2011) 102-108.
- [98] Couillaud S., Gaudin E., Bobet J.L.; *Intermetallics*, **19 (3)** (2011) 336-341.
- [99] Couillaud S., Gaudin E., Weill F., Gomez S., Stan C., Plante D., Miraglia S., Bobet J.L.; *Acta Materialia*, **60** (2012) 4144-151.
- [100] Chen H., Cong T.N., Yang W., Tan C., Li Y., Ding Y.; *Natural Science*, **19[3]** (2009) 291-312.
- [101] Delmas C., Maccario M., Croguennec L., Le Cras F., Weill F.; *Nature Materials*, **7 [8]** (2008) 665-671.
- [102] <http://www.conrad.fr/> (consulté le 10/03/2014).
- [103] <http://www.technologicvehicles.com/fr/> (consulté le 10/03/2014).



***CHAPITRE II :***  
***ETUDE EXPLORATOIRE DE***  
***QUELQUES SYSTEMES***  
***TERNAIRES TR-M-Mg***  
***(TR = Nd et Gd, M = Ni et Cu)***

## II.1 Introduction

Les systèmes intermétalliques TR-M-Mg (RE = Terres Rares, M= Métal de transition) ont récemment suscité une grande attention en raison des propriétés et des applications intéressantes de leurs alliages [1-3]. Ces alliages sont principalement étudiés pour leur bonne résistance à l'oxydation (due notamment à la présence de terres rares) [4]. Les travaux de recherche dans ce domaine sont également axés sur la synthèse de nouveaux composés. Ainsi les travaux de De Négri *et al.* [5] ont permis de découvrir de nouvelles phases riches en magnésium mais sans en étudier les propriétés. L'objet de notre étude est de poursuivre dans cette dernière voie (nouvelles phases riches en magnésium) en s'intéressant particulièrement à l'étude de leur réactivité vis-à-vis de l'hydrogène. Cependant, augmenter la capacité massique tout en conservant de bonnes propriétés cinétiques et thermodynamiques est un challenge difficile à relever.

A titre d'exemple, dans le triangle de Gibbs TR-Ni-Mg; 13 composés définis ont été identifiés à ce jour (Figure II.1). Nous focaliserons notre étude sur le domaine le plus riche en magnésium de manière à obtenir des matériaux légers ayant ainsi potentiellement de bonnes capacités massiques de stockage de l'hydrogène et pouvant intéresser les industries qui recherchent des alliages légers.

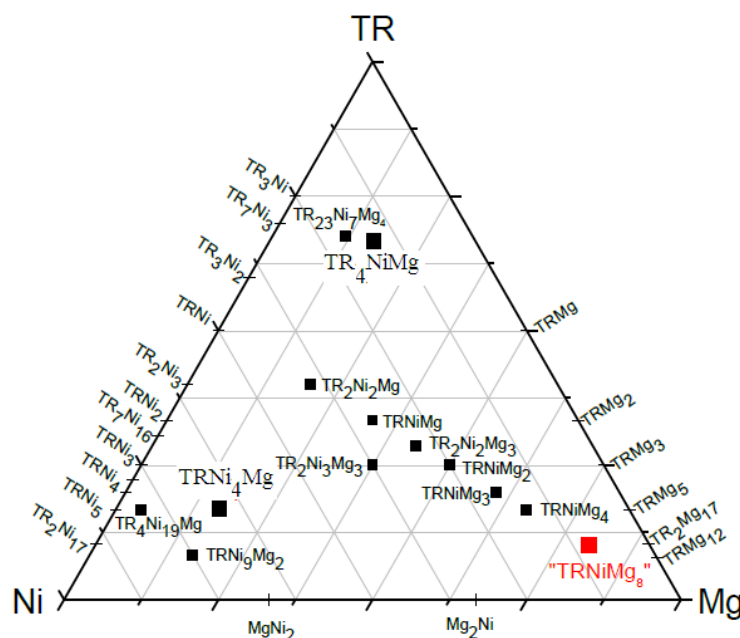


Figure II.1 : Triangle de Gibbs TR-Ni-Mg, répertoriant les différents composés binaires et ternaires existants. Le carré rouge représente la composition initiale choisie pour cette étude.

Cependant, en considérant l'intégralité des diagrammes ternaires TR-M-Mg, on constate que peu de composés ternaires riches en magnésium ont été découverts (Figure II.1). On trouve ainsi dans la littérature :

Trois nouvelles phases ternaires à haute teneur en magnésium :  $\text{RECuMg}_4$  (avec  $\text{RE} = \text{La, Tb, Y}$ ) [6-7] cristallisant dans la structure quadratique ( $a = 10,39 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,51 \text{ \AA}$ ) pour  $\text{RE} = \text{La}$  et dans la structure orthorhombique ( $a = 13,5 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,3 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,9 \text{ \AA}$ ) pour  $\text{RE} = \text{Tb}$  et  $\text{Y}$ .

Le nouveau composé  $\text{LaCuMg}_8$  [8]. Ce composé ternaire cristallise dans une maille hexagonale dérivant de la structure type  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  (G.E.  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ ) avec les paramètres de maille  $a = 10,158(2) \text{ \AA}$  et  $c = 10,059(2) \text{ \AA}$ .

L'étude des systèmes ternaires  $\text{Nd-Ni-Mg}$  et  $\text{Gd-Cu-Mg}$  a donc été entreprise. Le choix de ces systèmes s'est fait dans la continuation des travaux de Samuel Couillaud [9] qui avait étudié les systèmes  $\text{Gd-Ni-Mg}$  et  $\text{La-Cu-Mg}$ . L'idée ici est de changer la terre rare par une autre afin de voir l'influence de celle-ci sur la stabilité des phases ternaires riches en magnésium ainsi que sur leur réactivité vis à vis de l'hydrogène. En ce qui concerne le premier système  $\text{Nd-Ni-Mg}$ , les travaux de Zhou *et al.* [10], ont confirmé l'existence de deux composés ternaires sur les sections isothermes à  $400^\circ\text{C}$  et  $850^\circ\text{C}$  : le composé  $\text{NdNi}_4\text{Mg}$  qui cristallise dans le système cubique de structure type  $\text{MgCu}_4\text{Sn}$  [11] et le composé  $\text{NdNi}_9\text{Mg}_2$  qui cristallise dans un système rhomboédrique de structure type  $\text{PuNi}_3$  [12]. Le composé  $\text{Nd}_2\text{Ni}_2\text{Mg}$  a également été identifié par Hoffman *et al.* [13] (Figure II.2). Le Tableau II.1 résume les propriétés structurales de ces trois composés.

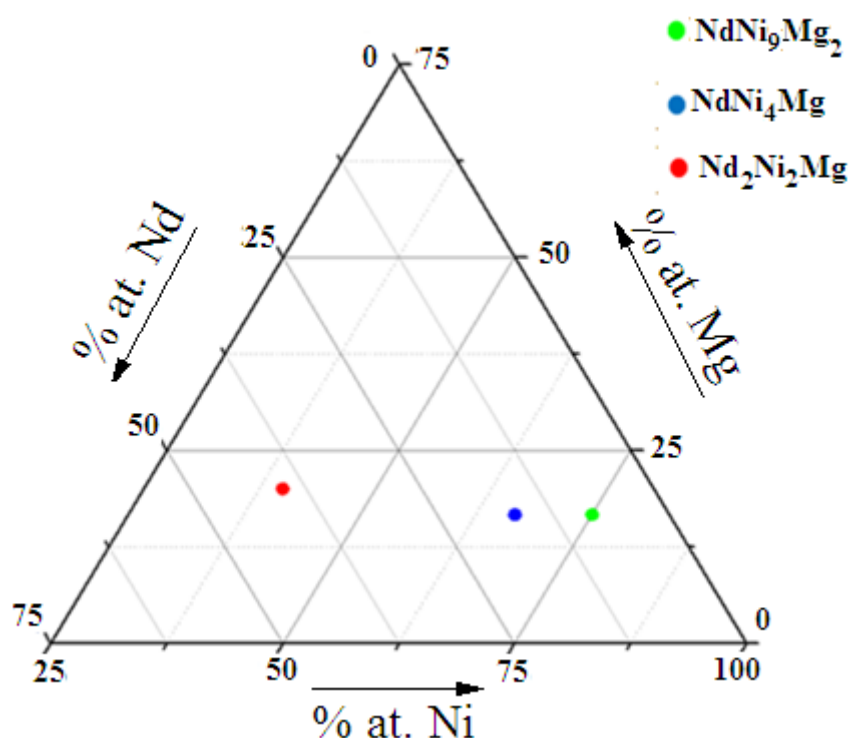


Figure II.2 : Diagramme de phase du système  $\text{Nd-Ni-Mg}$  [10, 11, 12].

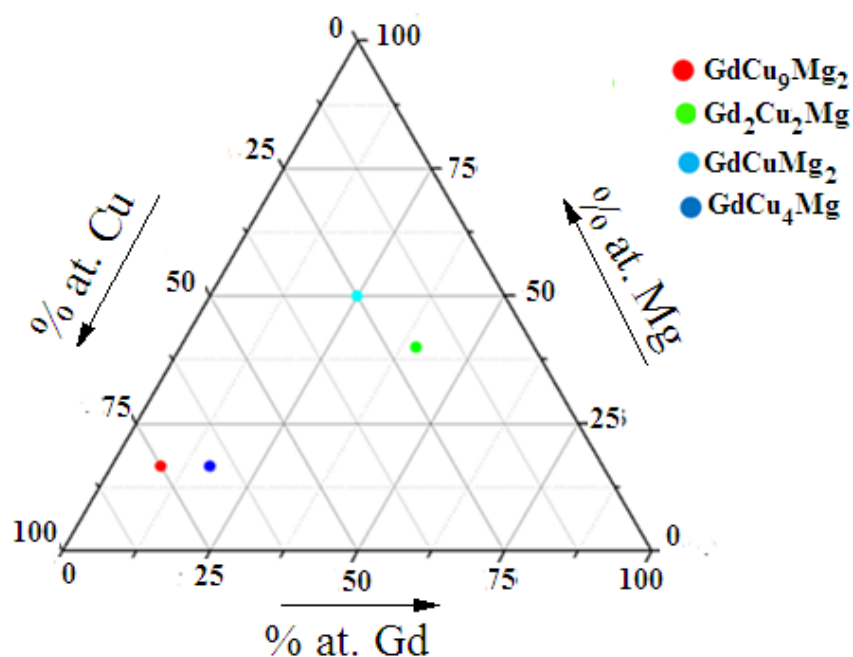
**Tableau II.1 : Propriétés structurales des composés ternaires du système Nd-Mg-Ni.**

Composés	Groupe d'espace	Structure type	Paramètre de maille(Å)
● $NdNi_9Mg_2$ [10]	$R-3m$	$PuNi_3$	$a = 4,8868(4)$ $c = 23,854(3)$
● $NdNi_4Mg$ [11]	$F4-3m$	$MgCu_4Sn$	$a = 7,1237(6)$
● $Nd_2Ni_2Mg$ [12]	$P4/mbm$		$a = 7,5253$ $c = 3,8233$

Dans la deuxième partie de ce chapitre le système Gd-Cu-Mg sera étudié. Quatre phases sont déjà identifiées dans ce système. Elles sont répertoriées dans le tableau II.2 et placées sur le diagramme de Gibbs de la figure II.3. Deux d'entre elles n'ont pas été caractérisées structuralement, à savoir  $GdCuMg_2$  et  $GdCu_4Mg$ .

**Tableau II.2 : Propriétés structurales des composés ternaires du système Gd-Mg-Cu.**

Composés	Groupe d'espace	Structure type	Paramètres de maille (Å)
● $GdCu_9Mg_2$ [14]	$P6_3/mmc$	$TbCu_9Mg_2$	$a = 5,016(3)$ $c = 16,216(12)$
● $Gd_2Cu_2Mg$ [15]	$P4/mbm$	$Mo_2FeB_2$	$a = 7,653(8)$ $c = 3,772(7)$
● $GdCuMg_2$ [16]	-	-	-
● $GdCu_4Mg$ [16]	-	-	-



**Figure II.3 : Triangle de Gibbs Gd-Cu-Mg, répertoriant les différents composés ternaires existants.**

La découverte par Couillaud S. de la nouvelle phase très riche en magnésium  $\text{LaCuMg}_8$  a servi de point de départ pour l'étude de ces deux systèmes ternaires. Ainsi, la première étape de notre étude a consisté à partir de la composition 1 TR + 1 M + 8 Mg (qui existe dans le cas où TR = La et M = Cu) pour analyser les phases obtenues après fusion et après différents traitements thermiques.

Chaque échantillon élaboré a été analysé par diffraction des rayons X sur poudre et par microsonde de Castaing. Cette démarche permet d'identifier de nouvelles phases. Leur composition est déterminée par microsonde de Castaing.

La seconde étape a donc consisté à synthétiser directement les nouvelles phases identifiées à partir de la composition estimée par microsonde de Castaing.

## II.2 Etude exploratoire de la zone riche en Mg du système Nd-Ni-Mg

### II.2.1 Composition initiale : $\text{Nd}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Mg}_{80}$

Le mélange 1 Nd + 1 Ni + 8 Mg (*i.e.* noté  $\text{Nd}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Mg}_{80}$ ) a été placé dans un tube de tantale scellé sous argon, puis fondu à environ 1200°C dans un four à induction pendant quatre minutes. Le tube de tantale est ensuite placé dans un tube de quartz scellé sous vide afin d'effectuer des traitements thermiques supplémentaires. L'intégralité des protocoles de traitement thermique effectué en partant de cette composition est présentée dans le tableau II.3.

**Tableau II.3 : Récapitulatif des protocoles de synthèse des échantillons obtenus à partir du mélange 1 Nd + 1 Ni + 8 Mg.**

<i>Composition initiale</i>	<i>Protocole de recuit</i>	<i>Phases identifiées (EPMA)</i>	
		<i>Phases Ternaires</i>	<i>Phases binaires</i>
<b><math>\text{Nd}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Mg}_{80}</math></b>  (Fusion à 1200°C / 4 min)	aucun recuit	$\text{Nd}_{6,9(5)}\text{Ni}_{6,6(4)}\text{Mg}_{86,4(7)}$	$\text{NdMg}_3$
		$\text{Nd}_{14,1(5)}\text{Ni}_{13,5(2)}\text{Mg}_{72,4(3)}$	
	400°C / 10 jours	$\text{Nd}_{6,5(7)}\text{Ni}_{6,4(4)}\text{Mg}_{87,1(5)}$	$\text{NiMg}_2$
		$\text{Nd}_{15,3(1)}\text{Ni}_{15,1(2)}\text{Mg}_{69,5(3)}$	
	650°C / 10 h jusqu'à 300°C (refroidissement 1°C / h)	$\text{Nd}_{6,5(4)}\text{Ni}_{6,1(7)}\text{Mg}_{87,1(7)}$	
		$\text{Nd}_{15,3(6)}\text{Ni}_{15,3(5)}\text{Mg}_{69,1(7)}$	

L'analyse microsonde du premier échantillon (*i.e.* composition  $\text{Nd}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Mg}_{80}$ ) après fusion ( $\sim 1200^\circ\text{C}$ , 4 minutes) est présentée en figure II.4.

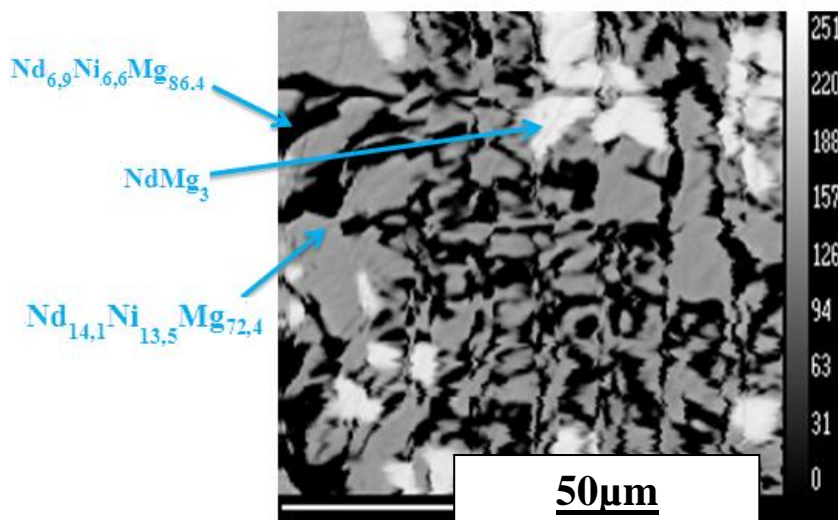


Figure II.4 : Image microsonde de la composition  $\text{Nd}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Mg}_{80}$  (fusion à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 4 minutes).

La microstructure observée par microsonde (détecteur WDS) ne révèle pas la présence de phase de composition  $\text{Nd}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Mg}_{80}$  mais d'un mélange de 3 phases intimement mélangées. Deux d'entre elles sont des phases ternaires de composition  $\text{Nd}_{6,9(5)}\text{Ni}_{6,6(4)}\text{Mg}_{86,4(7)}$  et  $\text{Nd}_{14,1(5)}\text{Ni}_{13,5(2)}\text{Mg}_{72,4(3)}$ . Ces deux compositions correspondent à des phases non référencées dans le diagramme ternaires existants ([10, 11, 12], Figure II.2). La troisième est la phase binaire de composition  $\text{NdMg}_3$  qui est connue [17]. Ces trois compositions sont reportées dans le diagramme ternaire présenté en figure II.5.

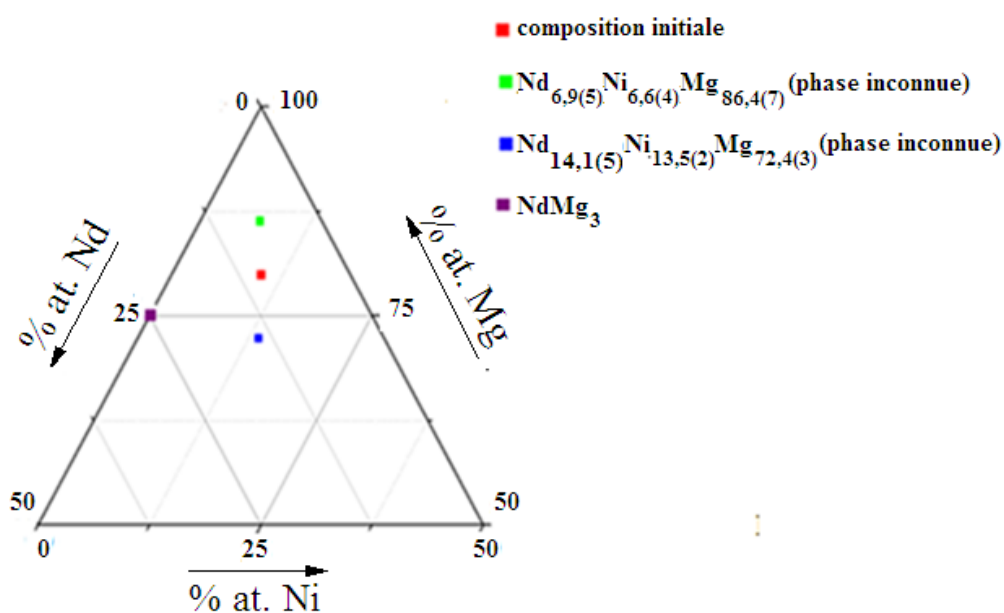
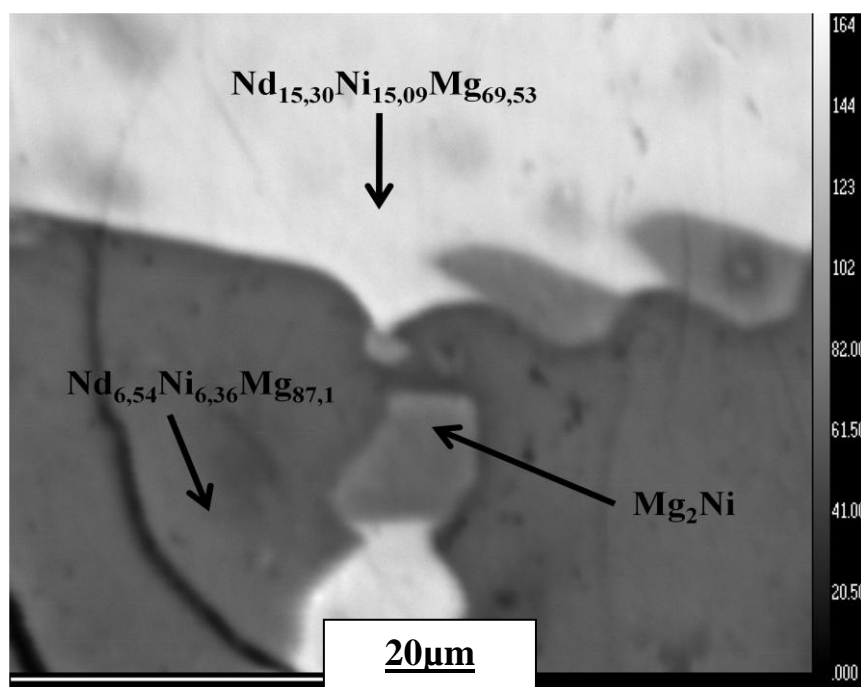


Figure II.5 : Diagramme ternaire de la composition  $\text{Nd}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Mg}_{80}$  (Fusion à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 4 minutes).

Afin d'étudier l'effet d'un traitement thermique sur la stabilité des phases, des échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions expérimentales initiales que précédemment avec des différences dans les températures de recuit et le mode de refroidissement. Le premier de ces échantillons a été recuit à 400°C pendant 10 jours. Le second a été recuit à 650°C pendant 10 heures puis refroidi lentement (*i.e.* 1°C / h) jusqu'à 300°C afin d'obtenir des monocristaux exploitables pour la diffraction des rayons X. L'analyse chimique du premier échantillon a été faite par microsonde de Castaing et l'image obtenue est donnée en figure II.6.

Le recuit effectué permet d'avoir une bonne ségrégation des phases (Figure II.5). Trois phases sont identifiées par microsonde de Castaing. Les deux phases majoritaires, de composition  $\text{Nd}_{15,2(7)}\text{Ni}_{15,1(4)}\text{Mg}_{69,5(5)}$ ,  $\text{Nd}_{6,5}\text{Ni}_{6,4(2)}\text{Mg}_{87,1(3)}$ , sont dosées de façon précise à l'aide du détecteur WDS. Ces deux phases sont inconnues dans le diagramme ternaire existant [10, 11, 12] et ont des compositions très proches de celles trouvées dans l'échantillon précédent. La dernière est une phase binaire connue de composition  $\text{NiMg}_2$  [18].

Les différentes phases trouvées sont indexées dans le diagramme ternaire présenté en figure II.7.



**Figure II.6 : Images microsonde de la composition  $\text{Nd}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Mg}_{80}$  recuit à 400°C pendant 10 jours.**

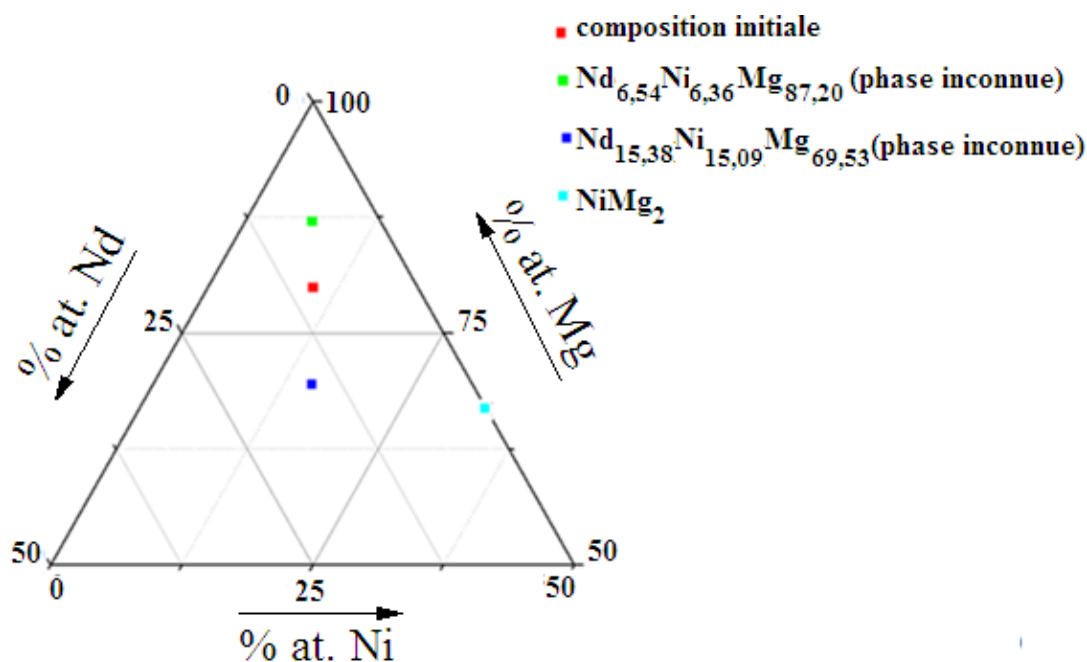


Figure II.7 : Diagramme ternaire de la composition  $\text{Nd}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Mg}_{80}$  recuit à  $400^\circ\text{C}$  / 10 jours.

L'augmentation de la température de recuit pour le second échantillon (*i.e.* de  $400$  à  $650^\circ\text{C}$ ) conduit à un résultat assez similaire : les deux phases précédemment identifiées (de composition approximatives :  $\text{Nd}_{15,3(6)}\text{Ni}_{15,3(5)}\text{Mg}_{69,1(7)}$  et  $\text{Nd}_{6,5(4)}\text{Ni}_{6,1(7)}\text{Mg}_{87,1(7)}$ ) sont toujours présentes très majoritairement comme le montre l'analyse microsonde présentée en figure II.8. Malgré ce refroidissement lent, il n'a pas été possible d'extraire un monocristal pour l'analyse par diffraction des rayons X. Les différentes phases mises en évidence avec ce protocole expérimental sont reportées sur le triangle de Gibbs en figure II.9.

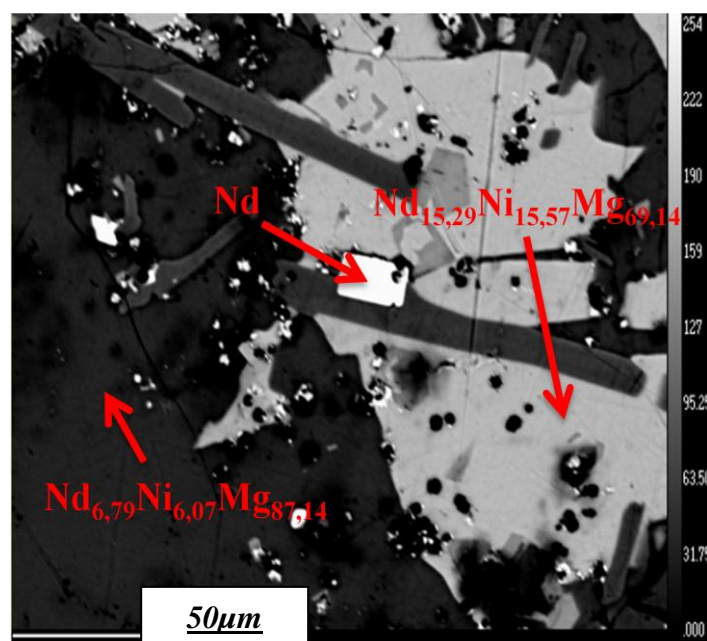
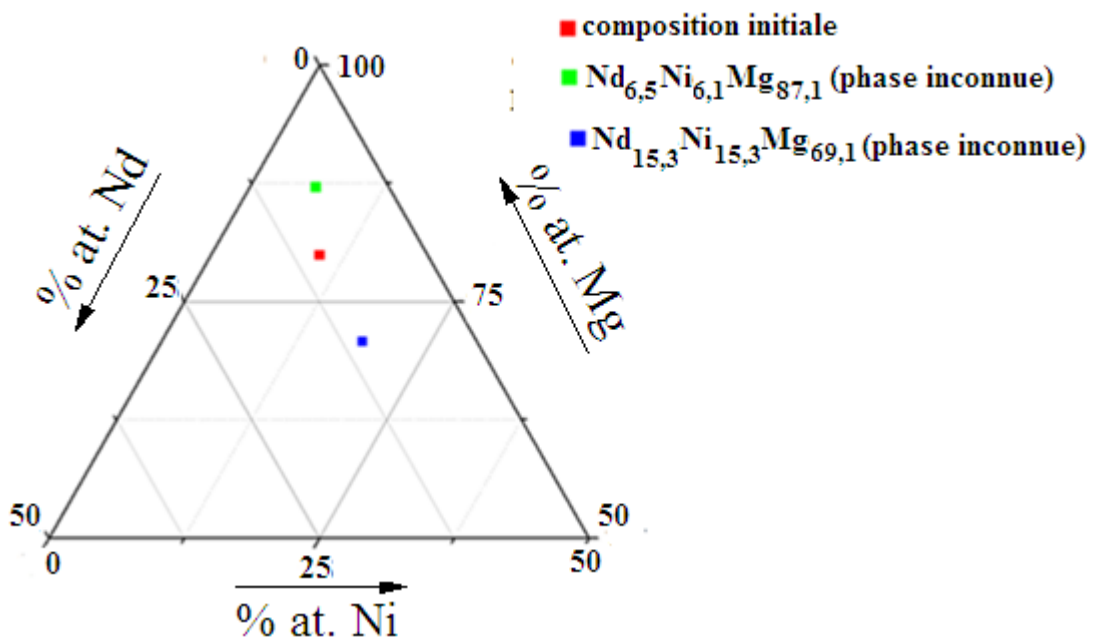


Figure II.8 : Images microsonde de la composition  $\text{Nd}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Mg}_{80}$  recuit à  $650^\circ\text{C}$  / 10 h suivi d'un refroidissement long de  $1^\circ\text{C} / \text{h}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ .





**Figure II.9 :** Composés identifiés dans le digramme ternaire en partant de la composition  $Nd_{10}Ni_{10}Mg_{80}$  recuit à  $650^{\circ}C / 10\text{ h}$  suivi d'un refroidissement de  $1^{\circ}C/h$  jusqu'à  $300^{\circ}C$ .

### II.2.1.1 Conclusion partielle

La phase hypothétique de composition  $Nd_{10}Ni_{10}Mg_{80}$  n'a pas été identifiée par les analyses microsonde de Castaing dans tous les échantillons préparés. On peut donc penser légitimement que cette phase n'existe pas. Cependant, cette étude nous a permis de mettre en évidence deux nouvelles phases ternaires de composition proche de :  $Nd_{6,5}Ni_{6,5}Mg_{87}$  et  $Nd_{15}Ni_{15}Mg_{70}$ . A partir de ce constat, une étude de chacune de ces deux nouvelles phases a été entreprise et elle est présentée dans la suite de ce document.

### II.2.2 Etude de la composition $Nd_{15}Ni_{15}Mg_{70}$

La phase ternaire de composition  $Nd_{15}Ni_{15}Mg_{70}$  ayant été identifiée précédemment par analyses microsonde, nous avons décidé de conduire une étude approfondie sur cette composition (*i.e.* 15 Nd + 15 Ni + 70 Mg). Il est important de noter que cette phase a été mise en évidence quel que soit le traitement thermique appliqué. L'ensemble des protocoles de traitement thermique effectué sur cette composition est cité dans le tableau II.4 suivant :

**Tableau II.4 : Protocoles de synthèse des échantillons obtenus à partir du mélange  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$**

<b>Composition initiale</b>	<b>Protocole de recuit</b>	<b>Phases identifiées (EPMA)</b>	
		<b>Phases ternaires</b>	<b>Phases binaires</b>
<b><math>\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}</math></b>	400°C / 10 jours	$\text{Nd}_{12,3(4)}\text{Ni}_{11,2(5)}\text{Mg}_{76,4(5)}$	
		$\text{Nd}_{14,4(1)}\text{Ni}_{14,5(2)}\text{Mg}_{71,1(3)}$	
		$\text{Nd}_{23,6(2)}\text{Ni}_{24,5(3)}\text{Mg}_{51,3(6)}$ (NdNiMg <sub>2</sub> )	
	400°C / 1 mois	$\text{Nd}_{12,8(1)}\text{Ni}_{10,7(1)}\text{Mg}_{76,3(2)}$	
		$\text{Nd}_{15,5(1)}\text{Ni}_{14,4(5)}\text{Mg}_{70,1(5)}$	
		$\text{Nd}_{23,5(4)}\text{Ni}_{22,3(5)}\text{Mg}_{53,4(6)}$ (NdNiMg <sub>2</sub> )	
	650°C / 10 h jusqu'à 300°C (refroidissement 1°C / h)	$\text{Nd}_{15,6(2)}\text{Ni}_{14,1(4)}\text{Mg}_{70,3(5)}$	NdMg <sub>3</sub>
			Nd <sub>5</sub> Mg <sub>41</sub>
	700°C / 7 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 6°C / h)	$\text{Nd}_{14,6(3)}\text{Ni}_{14,5(6)}\text{Mg}_{70,8(6)}$	
		$\text{Nd}_{15,7(8)}\text{Ni}_{65,6(4)}\text{Mg}_{16,3(2)}$ (NdNi <sub>4</sub> Mg)	
	700°C / 7 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 2°C / h)	$\text{Nd}_{14,2(2)}\text{Ni}_{14,4(3)}\text{Mg}_{71,4(9)}$	NdMg <sub>3</sub>
		$\text{Nd}_{24,5(2)}\text{Ni}_{25,3(1)}\text{Mg}_{50,2(9)}$ (NdNiMg <sub>2</sub> )	
<b><math>\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{75}</math></b>	700°C / 7 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 6°C / h)	$\text{Nd}_{6,4(3)}\text{Ni}_{6,2(4)}\text{Mg}_{87,6(4)}$	Nd <sub>5</sub> Mg <sub>41</sub>
		$\text{Nd}_{14,8(1)}\text{Ni}_{14,6(1)}\text{Mg}_{70,6(2)}$	

D'après notre étude préliminaire, la phase  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$  est majoritaire lorsqu'un recuit de 10 jours à 400°C ou encore un refroidissement à 1°C / h de 650°C jusqu'à 300°C sont effectués sur la phase initiale de composition  $\text{Nd}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Mg}_{80}$ .

Ainsi, après fusion, le premier échantillon de composition  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$  a fait l'objet d'un recuit à 400°C pendant 10 jours. L'analyse microsonde montre que la phase majoritaire a une composition très proche de la composition initiale (*i.e.*  $\text{Nd}_{14,4(1)}\text{Ni}_{14,5(2)}\text{Mg}_{71,1(3)}$  pour une composition nominale  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$ ). Deux autres phases ternaires sont également observées. Elles ont pour composition  $\text{Nd}_{12,3(4)}\text{Ni}_{11,2(5)}\text{Mg}_{76,4(5)}$  et  $\text{Nd}_{23,6(2)}\text{Ni}_{24,5(3)}\text{Mg}_{51,3(6)}$  (*i.e.* NdNiMg<sub>2</sub>). Ces deux phases ne sont pas référencées dans le diagramme ternaire et sont assez loin de la

composition nominale. L'image et les cartographies de la microsonde de Castaing de cet échantillon sont données en figure II.10 et les différentes compositions identifiées pour cet échantillon sont indexées dans le diagramme ternaire de la figure II.11.

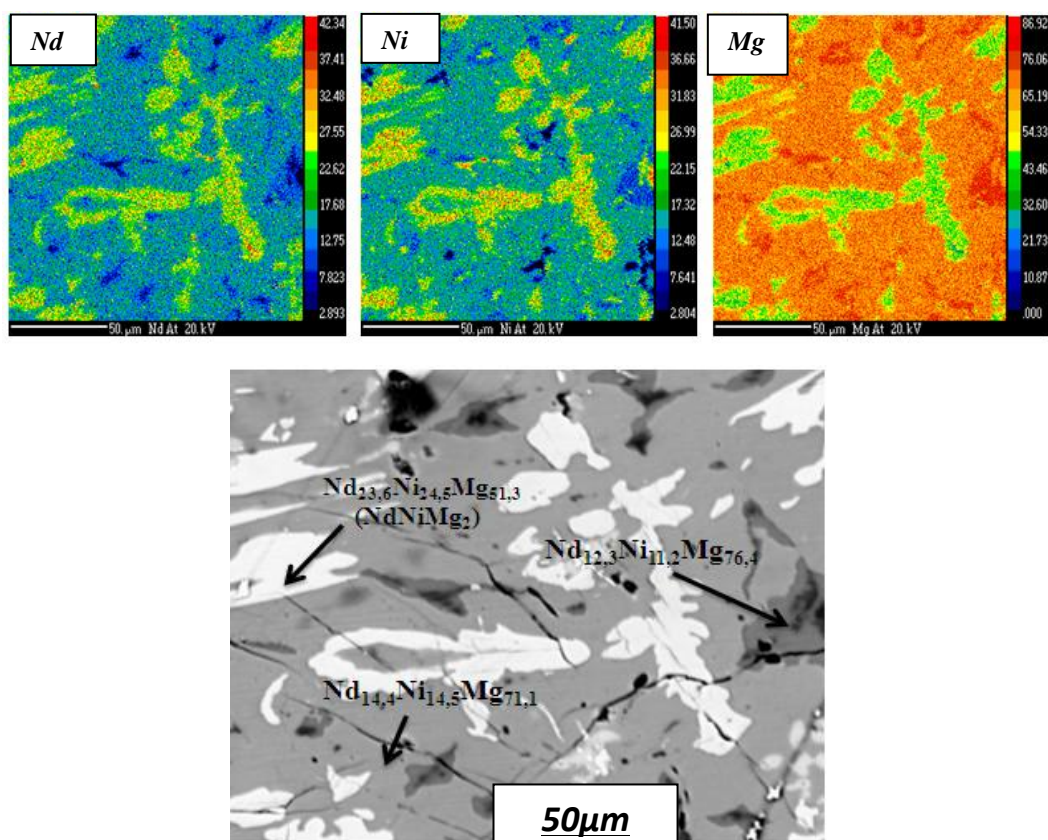


Figure II.10 : Image et cartographies microsonde de la composition  $Nd_{15}Ni_{15}Mg_{70}$  recuit à 400°C / 10 jours.

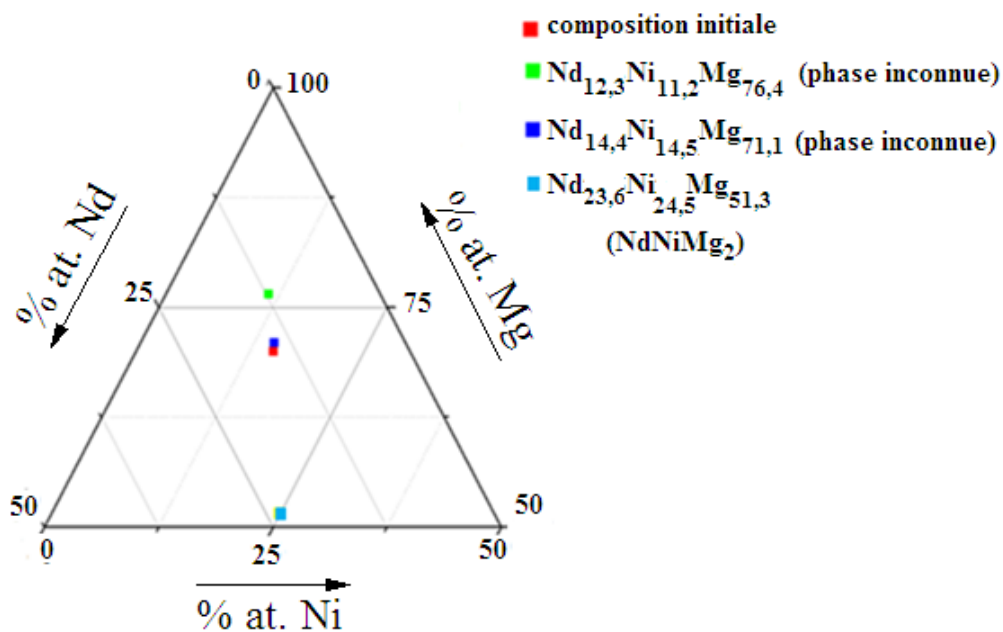


Figure II.11 : Diagramme ternaire de la composition  $Nd_{15}Ni_{15}Mg_{70}$  recuit à 400°C / 10 jours.

Cette période de recuit peut paraître courte dans la mesure où la température est relativement faible. Ainsi, la diffusion des atomes métalliques est probablement faible et il est intéressant de voir les effets d'une prolongation de la période de recuit. Nous avons donc, dans un premier temps, choisi de garder la température constante (*i.e.* 400°C) et d'accroître le temps de recuit de 10 jours à 1 mois.

D'après l'analyse microsonde présentée en figure II.12, l'augmentation du temps de recuit n'a que très peu (voire pas) d'incidence sur la nature des phases observées : on observe à nouveau 3 phases avec des compositions très similaires à celles observées précédemment (*i.e.*  $\text{Nd}_{12,8(1)}\text{Ni}_{10,7(1)}\text{Mg}_{76,3(2)}$ ,  $\text{Nd}_{15,5(1)}\text{Ni}_{14,4(5)}\text{Mg}_{70,1(5)}$  et  $\text{Nd}_{23,5(4)}\text{Ni}_{22,3(5)}\text{Mg}_{53,4(6)}$  ( $\text{NdNiMg}_2$ )). La phase majoritaire reste celle de composition proche de  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$ . La cartographie montre également une répartition globalement homogène de nickel (Ni) et de néodyme (Nd) dans une matrice de magnésium (Mg).

De plus, il est clair, après analyse des figures II.10 et II.12, que la prolongation de la période de recuit n'a pas d'influence sur la microsonde. Les différences compositions identifiées lors de la synthèse de cet échantillon (Figure II.13) sont très proche de celles indexées dans le diagramme ternaire présenté en figure II.11. Il semble donc, à partir de cette étude préliminaire, que la température de recuit ne permette pas d'obtenir un matériau monophasé.

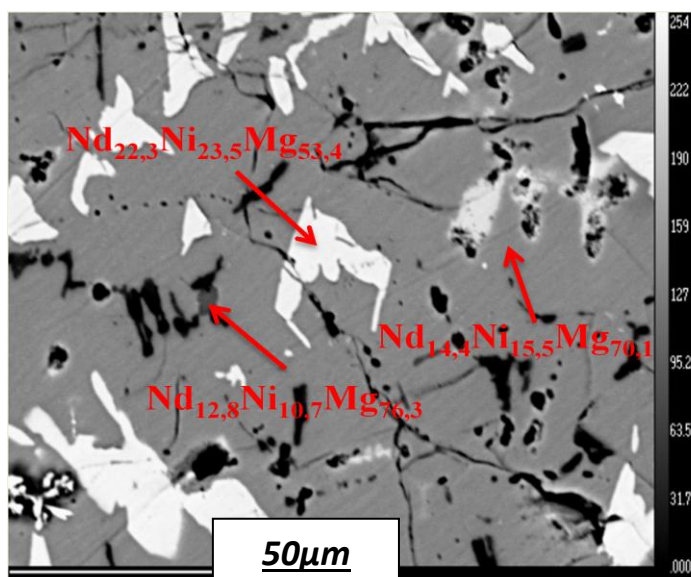


Figure II.12 : Image microsonde de la composition  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$  recuit à 400°C / 1 mois.

Afin de favoriser la diffusion des atomes métalliques, nous avons choisi d'augmenter la température de recuit. Un protocole de synthèse légèrement différent a donc été utilisé avec

cette fois-ci un recuit à 650°C pendant 10 heures. Afin de favoriser la croissance cristalline nous avons, de plus, choisi un refroidissement lent de 1°C / h jusqu'à 300°C.

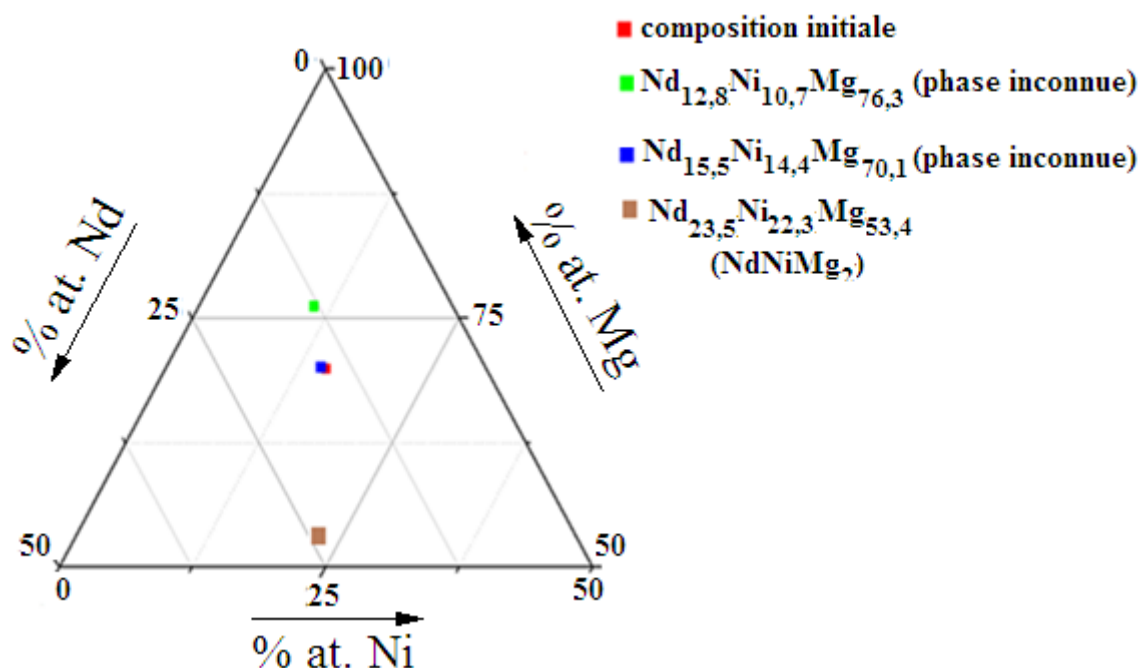


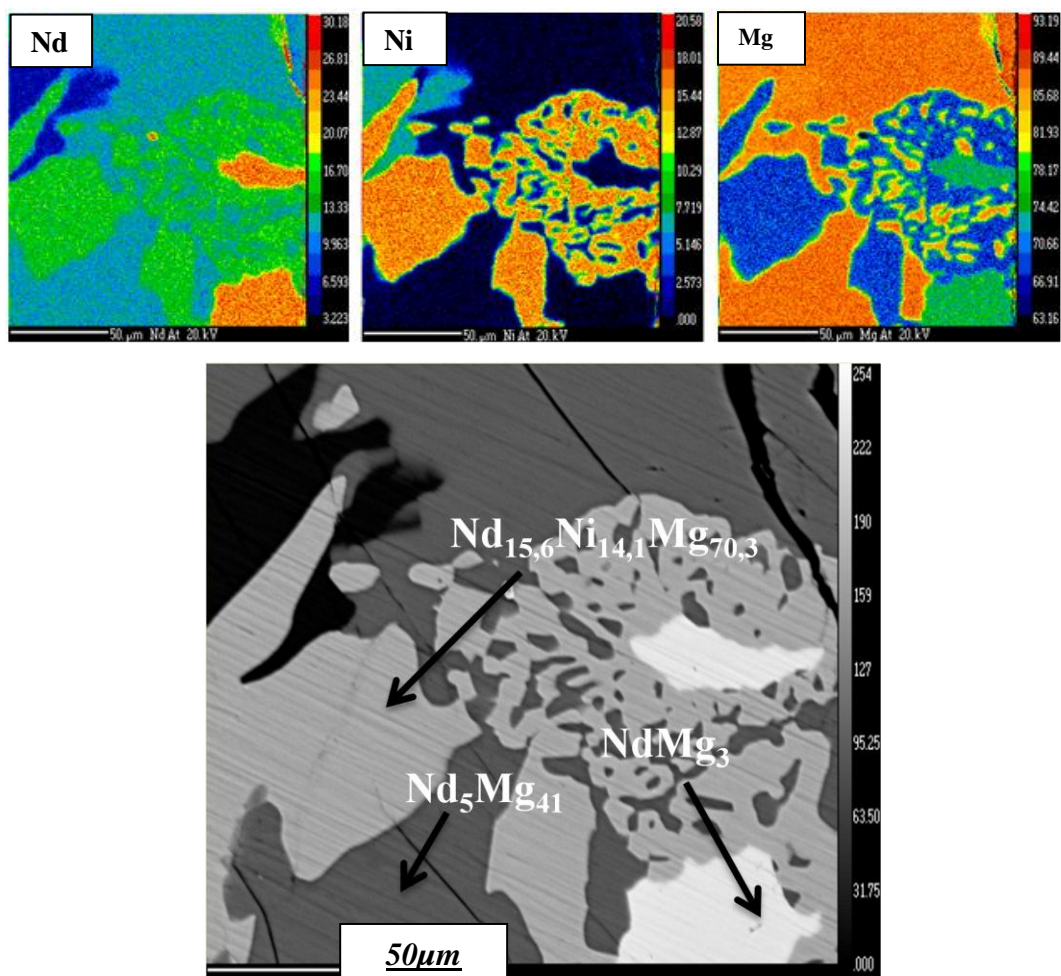
Figure II.13 : Diagramme ternaire de la composition  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$  recuit à 400°C / 1 mois.

De nouveau, un mélange de phases a été observé par analyse microsonde de Castaing. Deux phases binaires sont identifiées de composition  $\text{Nd}_5\text{Mg}_{41}$  [19] et  $\text{NdMg}_3$  [17] et une troisième phase majoritaire de composition  $\text{Nd}_{15,6(2)}\text{Ni}_{14,1(4)}\text{Mg}_{70,3(5)}$  ce qui reste très proche de la composition nominale. L'image et les cartographies de la microsonde de Castaing sont données en figures II.14.

Comme nous pouvions l'espérer, un monocristal a pu être extrait de cet échantillon et une analyse préliminaire a pu être faite. Le composé majoritaire de composition proche de  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$  cristallise avec une symétrie orthorhombique et les paramètres suivants sont déterminés :  $a = 4,5 \text{ \AA}$ ,  $b = 10 \text{ \AA}$  et  $c = 13,8 \text{ \AA}$ . Le groupe de Laue associé à ces valeurs est mmm avec un centrage de maille C.

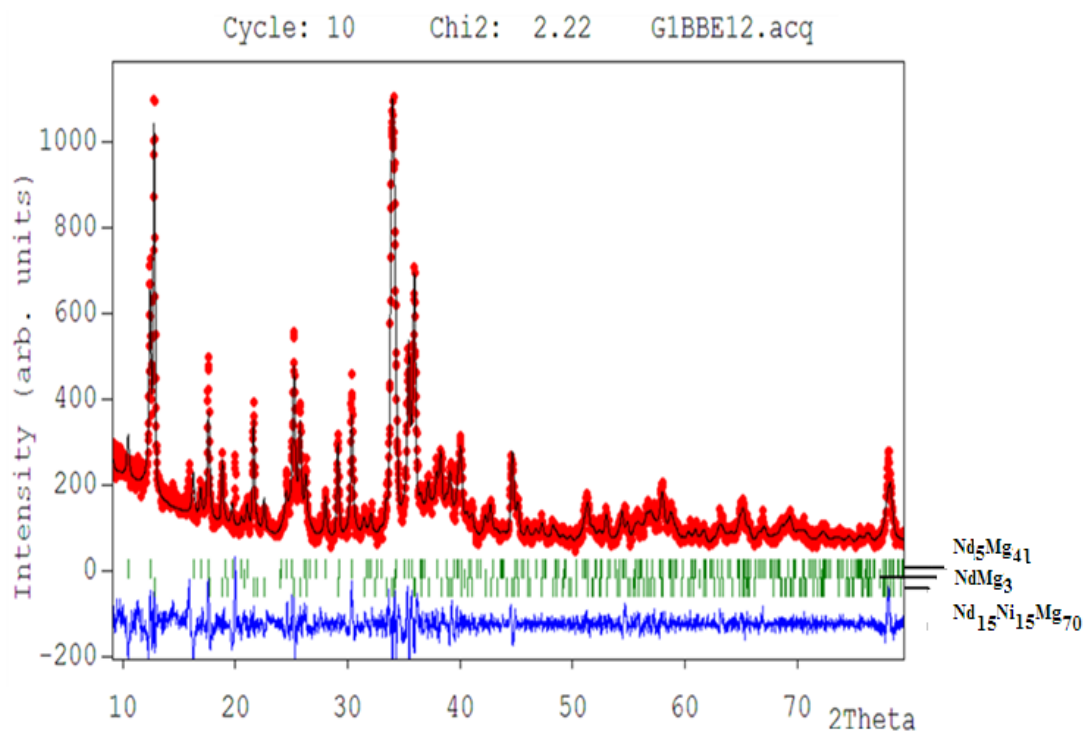
Ces données cristallographiques nous ont ainsi permis d'indexer complètement le diffractogramme des rayons X sur poudres que nous avons obtenus.





*Figure II.14 : Cartographie et image microsonde de la composition  $Nd_{15}Ni_{15}Mg_{70}$  recuit à  $650^{\circ}C$  / 10 h suivi d'un refroidissement long de  $1^{\circ}C/h$  jusqu'à  $300^{\circ}C$ .*

Ces données cristallographiques nous ont ainsi permis d'indexer complètement le diffractogramme des rayons X sur poudres que nous avons obtenus. Ce dernier s'indexe en prenant en compte un mélange de trois phases :  $Nd_{15}Ni_{15}Mg_{70}$ ,  $Nd_5Mg_{41}$  [19] et  $NdMg_3$  [17]. Les paramètres de maille, déterminés à l'aide du logiciel Fullprof [20], des deux phases binaires référencées sont en très bon accord avec les données de la littérature. Dans le cas de la phase  $Nd_5Mg_{41}$ , les paramètres de maille mesurés sont  $a = 14,492 \text{ \AA}$  et  $c = 10,453 \text{ \AA}$  (G.E. : I4/m) alors que la littérature indique  $a = 14,78(1) \text{ \AA}$  et  $c = 10,43 \text{ \AA}$  (G.E. : I4/m). Pour la phase  $NdMg_3$ , le paramètre de maille mesuré est  $a = 7,397 \text{ \AA}$  (G.E. : Fm-3m) ce qui est proche de la valeur que l'on trouve dans la référence [17] avec  $a = 7,413 \text{ \AA}$  (G.E. : Fm-3m). Enfin les paramètres de maille affinés pour la phase  $Nd_{15}Ni_{15}Mg_{70}$  (maille orthorhombique, G.E. Cmmm) sont :  $a = 4,494 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,988 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,798 \text{ \AA}$ . Le résultat de l'affinement avec les trois phases est représenté en figure II. 15.



**Figure II.15 : Diffractogramme de rayons X de la composition  $Nd_{15}Ni_{15}Mg_{70}$  recuit à  $650^{\circ}C$  / 10 h suivi d'un refroidissement long de  $1^{\circ}C/h$  jusqu'à  $300^{\circ}C$ .**

Toutefois, la cristallinité de cet échantillon n'a pas été suffisante pour nous permettre de trouver un monocristal de qualité suffisante pour mener à bien la détermination structurale de la nouvelle phase. Afin d'améliorer encore la cristallinité et/ou la pureté du produit, nous avons augmenté de nouveau la température de recuit. Un nouveau recuit à  $700^{\circ}C$  pendant 7 jours suivi d'un refroidissement lent à  $2^{\circ}C/h$  jusqu'à  $300^{\circ}C$  a été effectué sur une nouvelle préparation. L'analyse par microsonde de Castaing présentée en figure II.16 montre une amélioration très importante du point de vue de l'homogénéité du matériau ainsi que du point de vue de la pureté. En effet, nous obtenons un mélange de seulement deux phases ternaires. La première phase ternaire est riche en magnésium et sa composition est proche de la composition initiale. La deuxième est la phase ternaire  $NdNi_4Mg$  qui cristallise dans une maille cubique de paramètre de maille  $a = 7,1234 \text{ \AA}$  et de groupe d'espace  $F 4-3m$ . Cette dernière est déjà référencée [11] et est connue comme étant une pseudo phase de Laves [21].

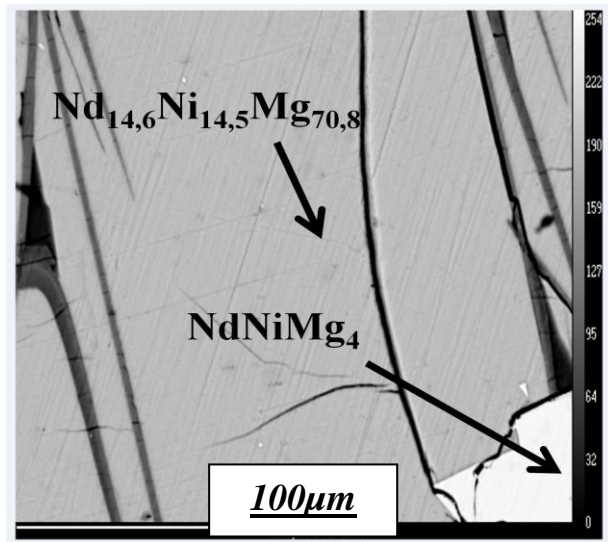


Figure II.16 : Image microsonde de la composition  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$  recuit à  $700^\circ\text{C}$  / 7 jours suivi d'un refroidissement long de  $6^\circ\text{C} / \text{h}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ .

Les différentes phases trouvées lors de cette synthèse sont indexées dans le diagramme ternaire suivant présenté en figure II.17. Une simple application de la règle du levier nous permet de conclure que la phase  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$  est très largement majoritaire. Le diffractogramme de rayons X obtenu sur poudre a pu être indexé en considérant les deux phases ternaires :  $\text{Nd}_{14,6(3)}\text{Ni}_{14,5(6)}\text{Mg}_{70,8(6)}$  et  $\text{Nd}_{15,7(8)}\text{Ni}_{65,6(4)}\text{Mg}_{16,3(2)}$  (*i.e.*  $\text{NdNi}_4\text{Mg}$ ) mises en évidence par analyse microsonde de Castaing.

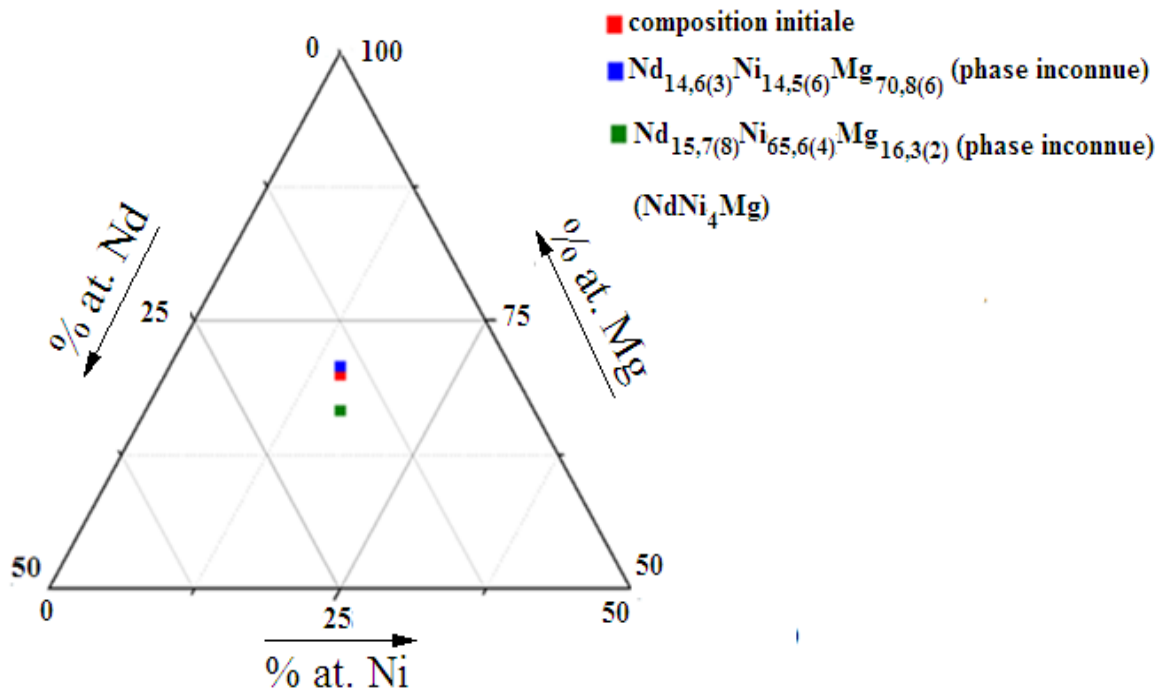
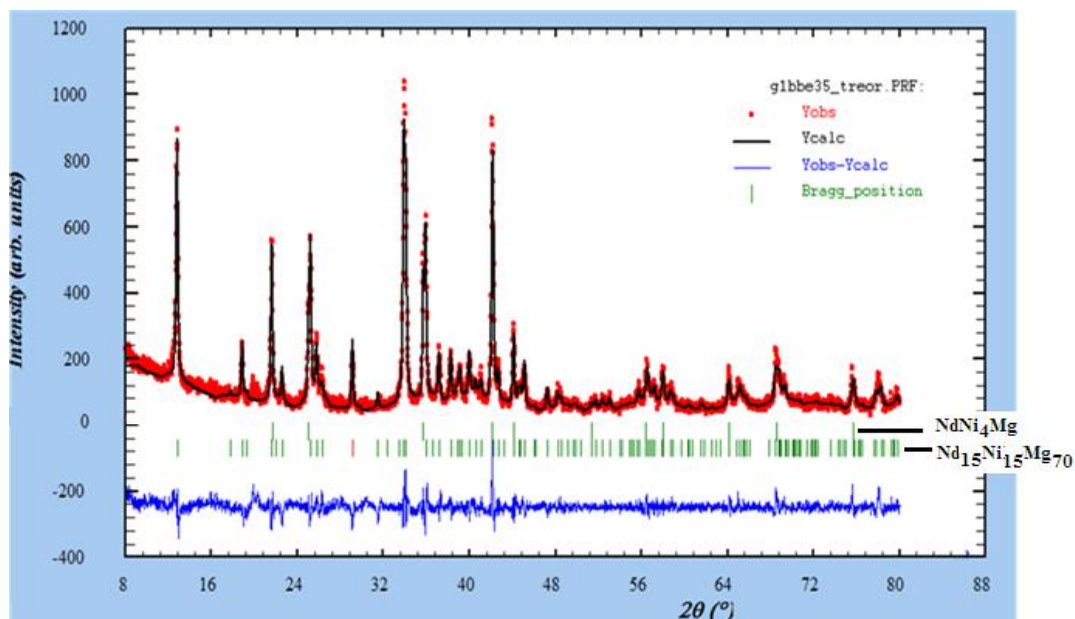


Figure II.17 : Diagramme ternaire de la composition  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$  recuit à  $700^\circ\text{C}$  / 7 jours suivi d'un refroidissement lent de  $6^\circ\text{C} / \text{h}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ .





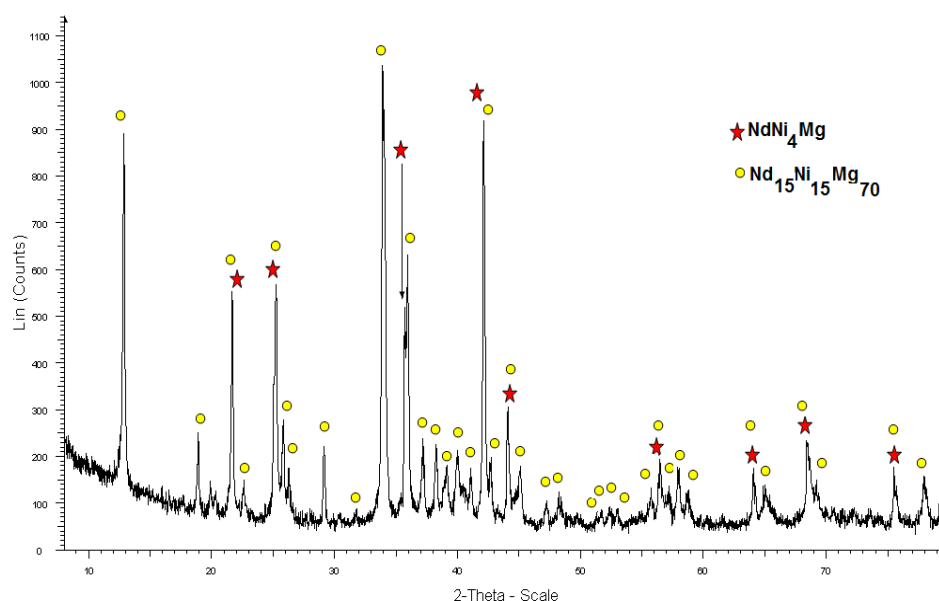
**Figure II.18 : Diffractogramme de rayons X de la composition  $Nd_{15}Ni_{15}Mg_{70}$  recuit à  $700^{\circ}C$  / 7 jours suivi d'un refroidissement lent de  $6^{\circ}C/h$  jusqu'à  $300^{\circ}C$ .**

La figure II.18 présente le «profil matching» réalisé à l'aide du logiciel Fullprof [20] du diffractogramme des rayons X sur poudre en considérant les 2 phases :

- $Nd_{14,6(3)}Ni_{14,5(6)}Mg_{70,8(6)}$  : Une phase orthorhombique avec  $a = 4,503 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,988 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,803 \text{ \AA}$  et de groupe d'espace  $Cmmm$ .
- $Nd_{1,0(1)}Ni_{4,0(2)}Mg_{1,0(1)}$  : Une phase cubique avec  $a = 7,1234 \text{ \AA}$  et de groupe d'espace  $F4-3m$ .

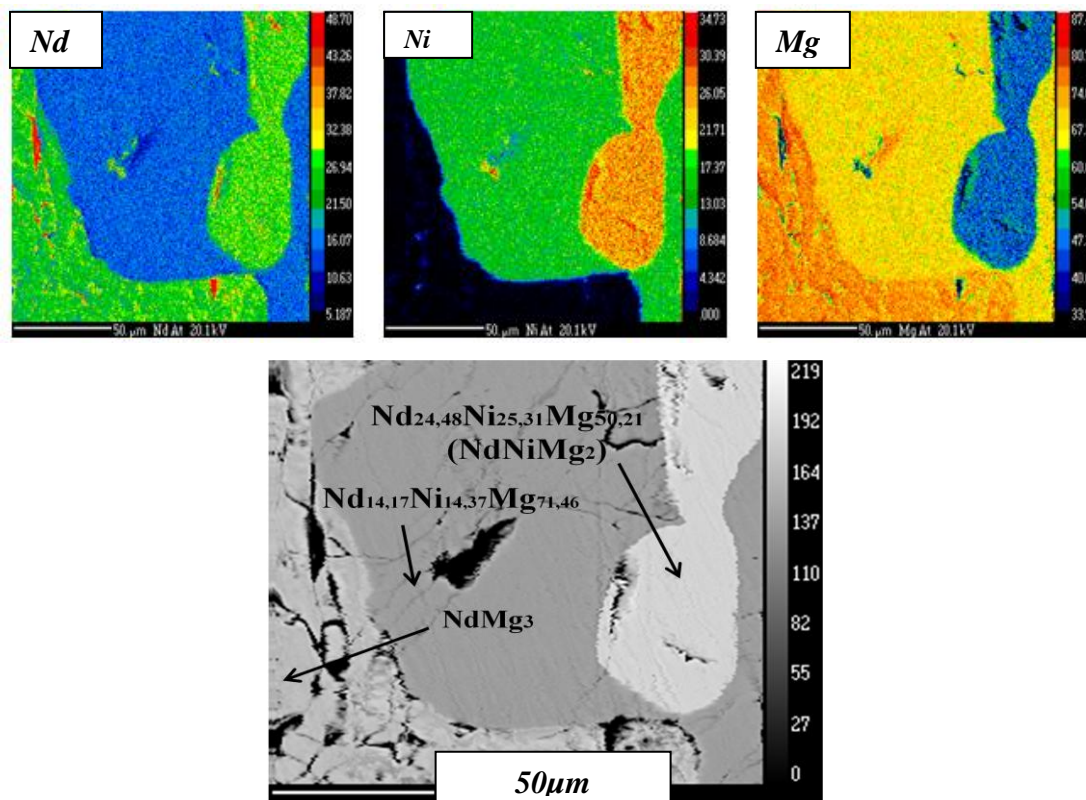
La majorité des pics sont indexés avec la nouvelle phase orthorhombique  $Nd_{14,6(3)}Ni_{14,5(6)}Mg_{70,8(6)}$ . Cela confirme que cette phase est majoritaire. La prise en compte de la phase  $Nd_{1,0(1)}Ni_{4,0(2)}Mg_{1,0(1)}$  permet d'indexer presque tous les pics restants. Les pics non indexés qui existent entre  $19^{\circ}$  et  $20^{\circ}$  (pour  $2\theta$ ) sont probablement imputables à une phase secondaire en très faible quantité.

Dans un souci de clarté et pour pouvoir servir de référence dans la suite de ce document, nous présentons en figure II.19 l'attribution des pics à chacune des phases en présence. La bonne cristallinité de cet échantillon a permis de trouver un monocristal qui a servi par la suite (voir chapitre III) à déterminer la structure cristallographique de la nouvelle phase  $Nd_{15}Ni_{15}Mg_{70}$  par diffraction des rayons X. Cet échantillon a été utilisé également pour l'étude des propriétés de sorption de l'hydrogène de la nouvelle phase  $Nd_{15}Ni_{15}Mg_{70}$ . Afin de pouvoir faire de nouvelles analyses chimiques ou physiques (tests mécaniques par exemple), nous avons décidé de réaliser deux nouvelles synthèses dans des conditions analogues ou proches.



**Figure II.19 : Identification de diffractogramme de rayons X de la composition  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$  recuit à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement lent de 6°C / h jusqu'à 300°C avec les deux phases  $\text{NdNi}_4\text{Mg}$  et  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$ .**

Afin d'améliorer la qualité des monocristaux, l'échantillon a été cette fois-ci refroidi à 2°C / h jusqu'à 300°C. Les analyses par microsonde de Castaing réalisées sur cet échantillon sont présentées en figure II.20.



**Figure II.20 : Image microsonde de la composition  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$  recuit à 700°C / 7 jours suivi d'un refroidissement lent de 2°C / h jusqu'à 300°C.**

Un changement important est observé par analyses microsonde. En effet, le nouvel échantillon est composé d'un mélange de trois phases dont deux phases ternaires non référencées dans le diagramme existant ([10, 11, 12], Figure II.2). La phase majoritaire est celle de composition proche de  $\text{Nd}_{14,2(2)}\text{Ni}_{14,4(3)}\text{Mg}_{71,4(9)}$ . La deuxième phase ternaire est de composition  $\text{Nd}_{24,5(2)}\text{Ni}_{25,3(3)}\text{Mg}_{50,2(9)}$ ; c'est-à-dire une composition proche de la stœchiométrie 1-1-2 (*i.e.*  $\text{NdNiMg}_2$ ). La dernière phase est un composé binaire :  $\text{NdMg}_3$  [17]. Les différentes phases identifiées sont répertoriées dans le diagramme ternaire présenté en figure II.21.

Il est intéressant de noter que les phases identifiées ici ont déjà été observées précédemment avec d'autres températures de recuit et/ou d'autres vitesses de refroidissement. Cela montre que la qualité des échantillons est très sensible au choix de la température de recuit et de la vitesse de refroidissement. On peut en déduire une stabilité réduite des phases observées.

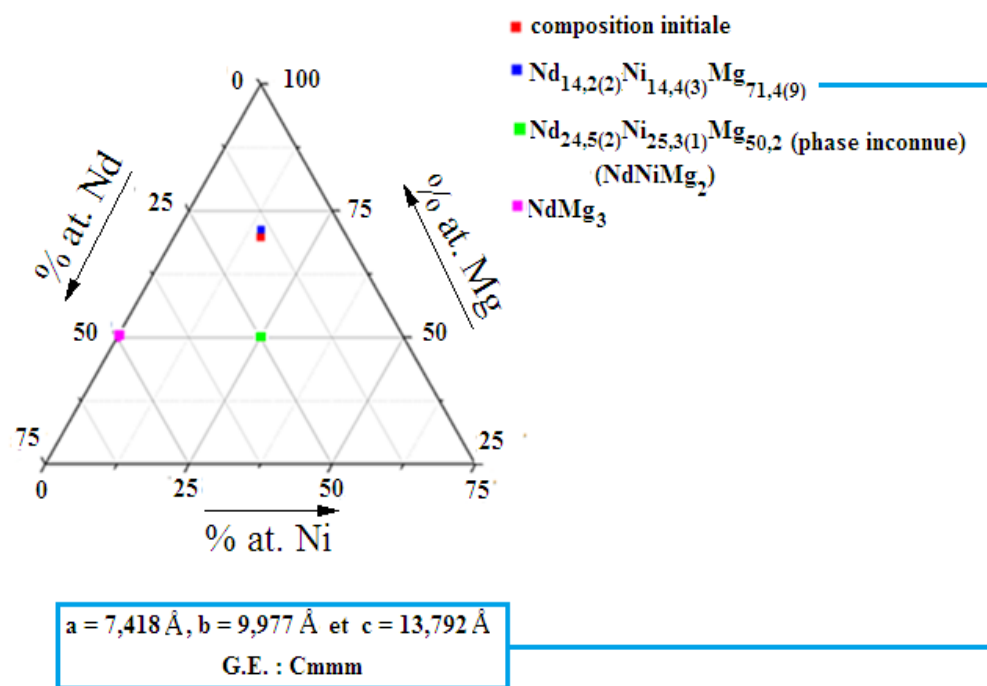


Figure II.21 : Diagramme ternaire de la composition  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$  recuit à  $700^\circ\text{C}$  / 7 jours suivi d'un refroidissement lent de  $2^\circ\text{C} / \text{h}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ .

Pour la deuxième synthèse, nous avons donc repris les mêmes conditions de recuit que celles qui ont permis d'obtenir le meilleur échantillon ( $700^\circ\text{C}$  / 7 jours suivi d'un refroidissement lent de  $6^\circ\text{C} / \text{h}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ ).

Toutefois, toujours dans le souci d'augmenter la pureté de notre échantillon, nous avons augmenté le pourcentage atomique de magnésium de 70 % à 75 %. Le résultat de l'analyse par microsonde de Castaing de cet échantillon est présenté en figure II.22. La phase majoritaire est toujours la phase de composition proche de  $\text{Nd}_{15(1)}\text{Ni}_{15(1)}\text{Mg}_{70(2)}$ .

Toutefois les compositions des phases secondaires sont différentes :  $\text{Nd}_{6,4(3)}\text{Ni}_{6,2(4)}\text{Mg}_{87,6(4)}$  et une phase binaire  $\text{Nd}_5\text{Mg}_{41}$  [19]. Ces phases avaient déjà été observées dans le cas de l'étude de la composition  $\text{Nd}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Mg}_{80}$ . Ce résultat est en accord avec le fait que la quantité de magnésium a été augmentée. En effet la phase ternaire  $\text{Nd}_{6,4(3)}\text{Ni}_{6,2(4)}\text{Mg}_{87,6(4)}$  qui apparaît est encore plus riche en magnésium. Ceci est clairement illustré sur le diagramme ternaire de la figure II.23.

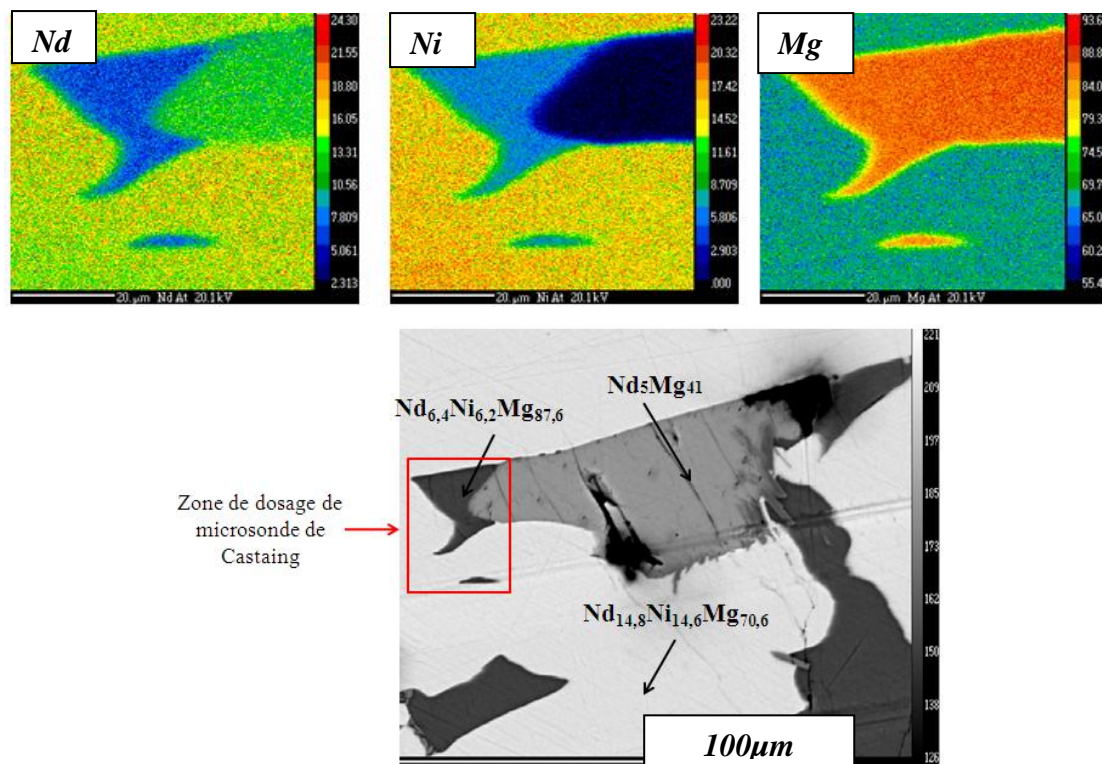


Figure II.22 : Image microsonde de la composition  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{75}$  recuit à  $700^\circ\text{C}$  / 7 jours suivi d'un refroidissement lent de  $6^\circ\text{C} / \text{h}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ .

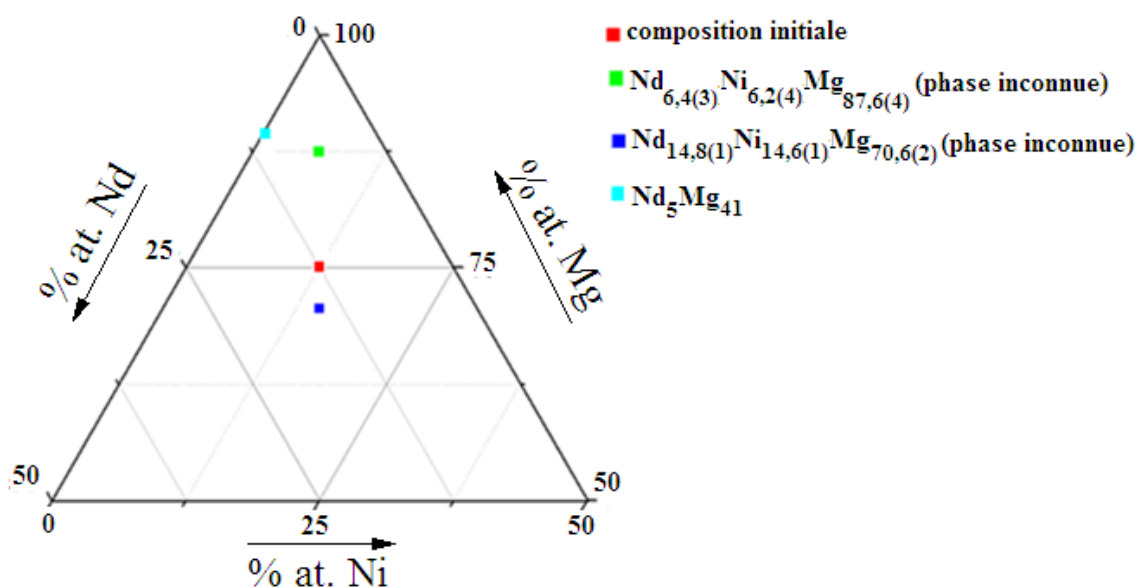


Figure II.23 : Diagramme ternaire de la composition  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{75}$  recuit à  $700^\circ\text{C}$  / 7 jours suivi d'un refroidissement lent de  $6^\circ\text{C} / \text{h}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ .

### **II.2.2.1 Conclusion partielle**

Cette étude préliminaire nous a permis de mettre en évidence différentes phases ternaires non référencées à ce jour. Les compositions approximatives de ces phases sont :  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$ ,  $\text{NdNiMg}_2$  et  $\text{Nd}_{6,5}\text{Ni}_{6,5}\text{Mg}_{87}$ . Nous avons dans un premier temps focalisé notre étude sur la composition  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$ . L'optimisation du protocole de synthèse (*i.e.* température de recuit et vitesse de refroidissement) nous a permis d'améliorer la cristallinité mais sans jamais obtenir un produit pur.

Les analyses par microsonde de Castaing mettent toujours en évidence un mélange de phases. Toutefois, le recuit à 700°C pendant une semaine suivi d'un refroidissement lent à 6°C / h jusqu'à 300°C conduit à un échantillon très homogène constitué très majoritairement de la nouvelle phase de composition  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$  (avec une phase secondaire déjà référencée de composition  $\text{NdNi}_4\text{Mg}$ ).

Une étude détaillée de cette nouvelle phase (*i.e.*  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$ ) sera décrite dans le chapitre suivant (structure, propriétés magnétiques). Sa réactivité vis-à-vis de l'hydrogène sera également présentée.

On notera que dans la suite de ce manuscrit on référencera la phase  $\text{Nd}_{15}\text{Ni}_{15}\text{Mg}_{70}$  avec la formule  $\text{NdNiMg}_5$  qui correspond au groupement formulaire déterminé par diffraction des rayons X sur monocristal (voir chapitre III).

### **II.2.3 Composition $\text{Nd}_{6,5}\text{Ni}_{6,5}\text{Mg}_{87}$**

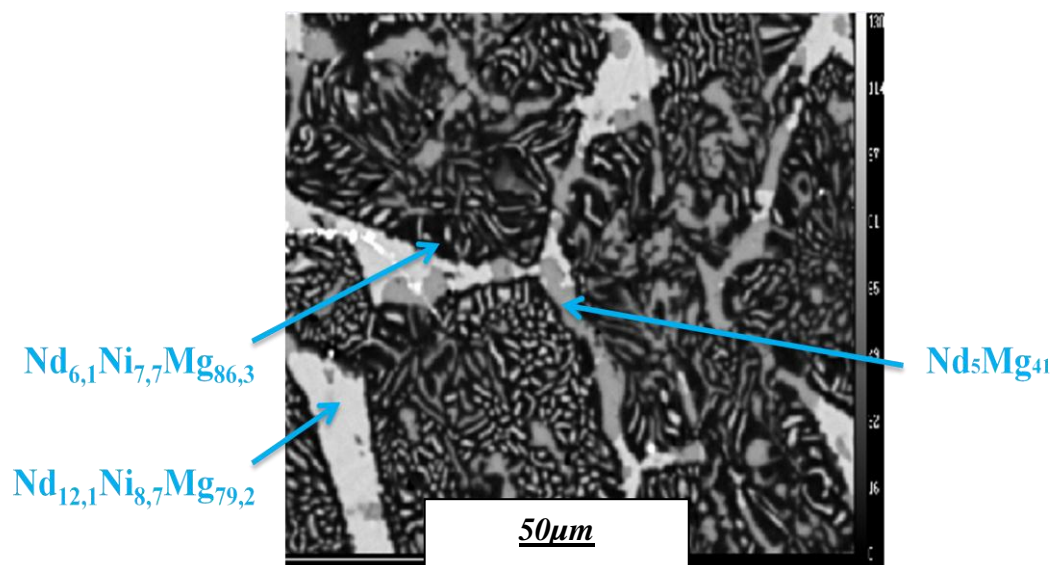
Comme précédemment (*i.e.* pour l'étude de la phase  $\text{NdNiMg}_5$ ), la phase hypothétique de composition  $\text{Nd}_{6,5}\text{Ni}_{6,5}\text{Mg}_{87}$  a été identifiée comme phase secondaire lors de l'étude du mélange initial de composition 10 Nd + 10 Ni + 80 Mg. Il faut noter que cette phase a également été observée lors de l'étude conduite en partant de la composition 15 Nd + 15 Ni + 75 Mg (tableau II.3).

L'échantillon avec la composition cible  $\text{Nd}_{6,5}\text{Ni}_{6,5}\text{Mg}_{87}$  a été synthétisé à l'aide de la même méthode que celle développée dans le paragraphe précédent. Différents protocoles thermiques pour les post-traitements ont été testés dans le but d'améliorer la pureté et la cristallinité du produit. L'intégralité des traitements thermiques effectués est reportée dans le tableau II.5. A l'issue de la fusion et après un recuit à basse température (*i.e.* 400°C), l'analyse par microsonde de Castaing (Figure II.24) permet de mettre en évidence un mélange intime de plusieurs phases.



**Tableau II.5 : Récapitulatif des protocoles de synthèse et des phases identifiées à partir de la composition initiale  $Nd_{6,5}Ni_{6,5}Mg_{87}$ .**

<i>Composition initiale</i>	<i>Protocole de recuit</i>	<i>Phases identifiées (EPMA)</i>	
		<i>Phases Ternaires</i>	<i>Phases binaires</i>
<b><math>Nd_{6,5}Ni_{6,5}Mg_{87}</math></b>	400°C/10 jours	$Nd_{12,1(3)}Ni_{8,7(7)}Mg_{79,2(1)}$	$Nd_5Mg_{41}$
		$Nd_{6,1(1)}Ni_{7,7(8)}Mg_{86,3(5)}$	
	700°C / 7 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 6°C / h)	$Nd_{14,5(4)}Ni_{12,5(6)}Mg_{73,2(1)}$	$Nd_5Mg_{41}$
		$Nd_{7,6(1)}Ni_{4,3(6)}Mg_{88,3(1)}$	
	700°C / 7 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 3°C / h)	$Nd_{7,9(1)}Ni_{5,3(6)}Mg_{86,9(6)}$	$Nd_5Mg_{41}$
		$Nd_{13,7(5)}Ni_{16,2(4)}Mg_{70,6(4)}$	$NiMg_2$



**Figure II.24 : Image microsonde de la composition  $Nd_{6,5}Ni_{6,5}Mg_{87}$  (400°C pendant 10 jours).**

Deux phases ternaires non référencées et une phase binaire connue sont identifiées. La phase majoritaire est de composition  $Nd_{6,1(1)}Ni_{7,7(8)}Mg_{86,3(5)}$  ce qui est proche de la composition nominale. Cette phase majoritaire semble croître de manière dendritique ce qui est surprenant compte tenu des conditions de traitement thermique utilisées. Ceci indique que l'alliage n'est probablement pas dans un état d'équilibre thermodynamique. Ces grains de phase ternaire (de l'ordre de 50 µm) sont entourés par des joints de grains qui contiennent potentiellement 2 phases : une phase ternaire non référencée de composition  $Nd_{12,1(1)}Ni_{8,7(7)}Mg_{79,2(1)}$  et une phase binaire connue de composition  $Nd_5Mg_{41}$  [19]. Toutes ces compositions sont reportées dans le diagramme ternaire suivant (Figure II.25). Le recuit à 400°C pendant 10 jours apparaît clairement insuffisant pour former la phase nominale. C'est

pourtant à cette température qu'il a été identifié pour la première fois. Une augmentation de la température de traitement est donc nécessaire.

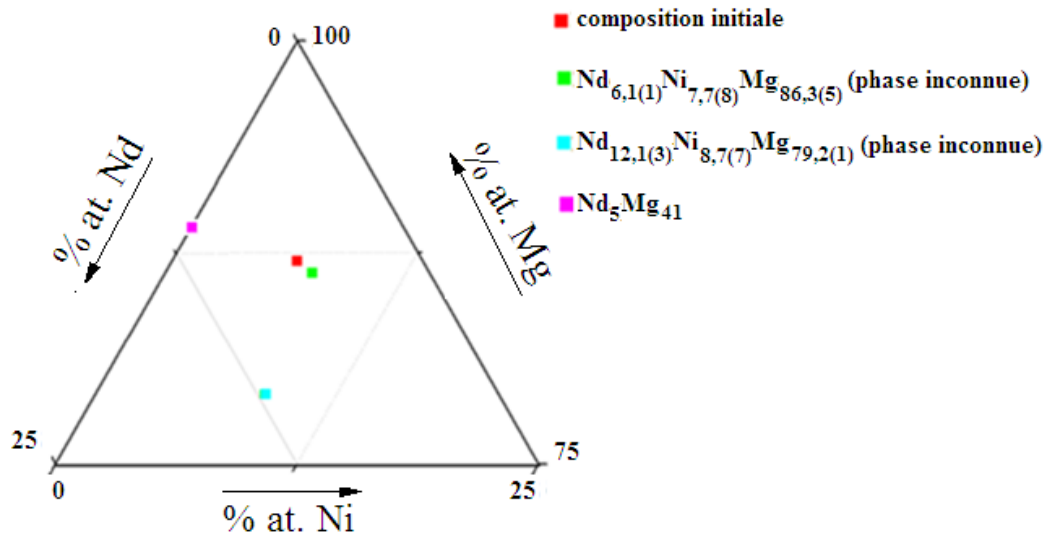


Figure II.25 : Diagramme ternaire de la composition  $Nd_{6,5}Ni_{6,5}Mg_{87}$  recuit à  $400^{\circ}C$  / 10 jours.

Lors des précédents essais, les températures et durées de traitement et de refroidissement avaient été optimisées. Nous avons donc repris les mêmes conditions de traitements : recuit à  $700^{\circ}C$  pendant une semaine puis refroidissement jusqu'à  $300^{\circ}C$  avec une vitesse de  $6^{\circ}C/h$ . Les analyses de microsonde de Castaing effectuées sur cet échantillon sont présentées en figure II.26.

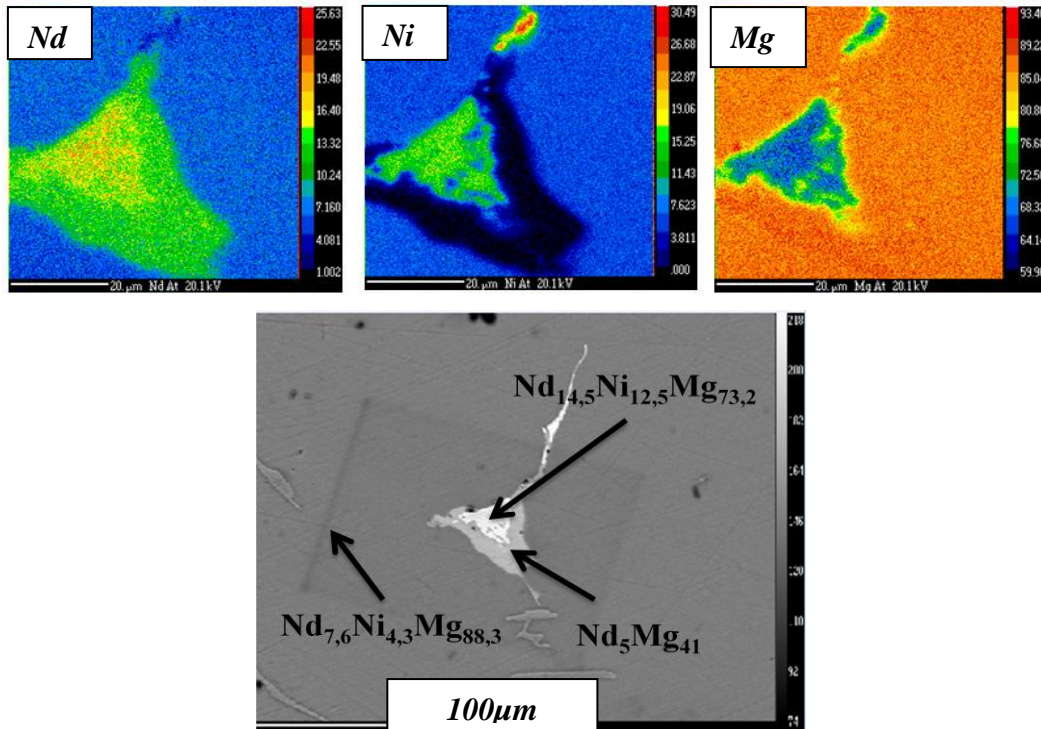
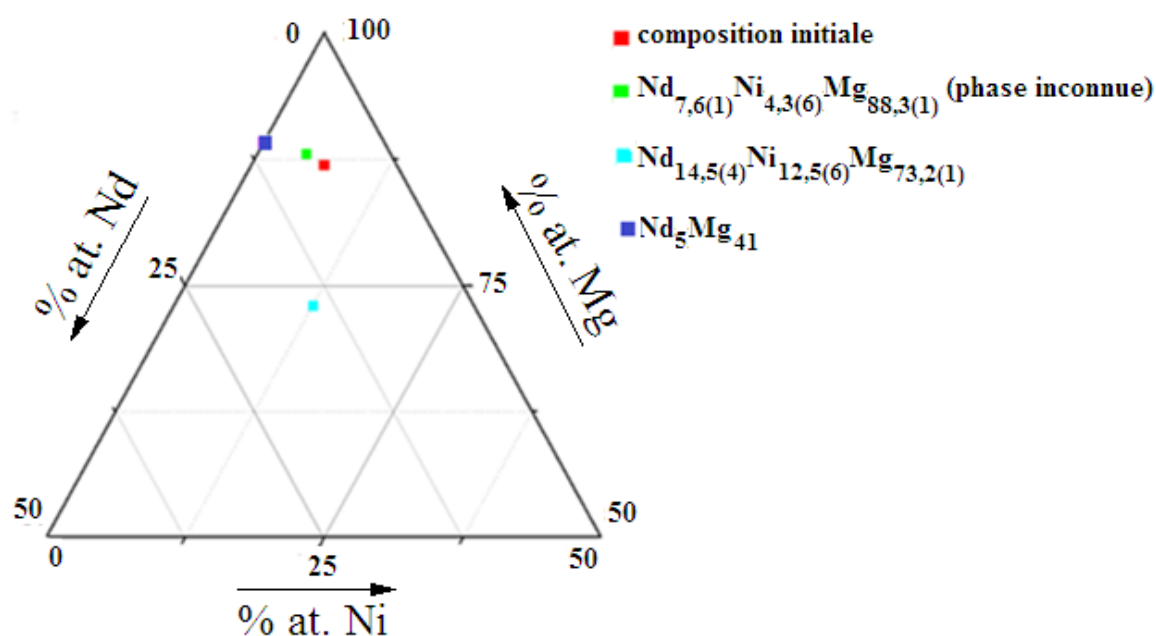


Figure II.26 : Image et cartographies microsonde de la composition  $Nd_{6,5}Ni_{6,5}Mg_{87}$  recuit à  $700^{\circ}C$  / 7 jours suivi d'un refroidissement lent de  $6^{\circ}C/h$  jusqu'à  $300^{\circ}C$ .

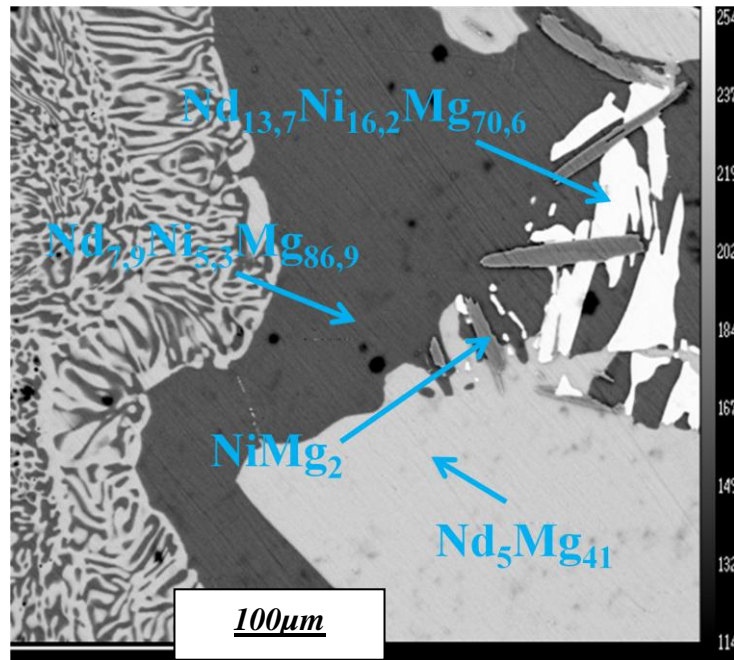
Il est important de signaler que la zone observée en figure II.26 n'est pas représentative de l'ensemble de l'échantillon puisqu'elle contient les phases secondaires en grande quantité. Toutefois, c'est à partir des observations qu'il a été possible de déterminer les compositions des différentes phases en présence. On a constaté aux cours de mesures par microsonde de Castaing un changement radical de microstructure puisque la phase attendue a pu être observée majoritairement. Les deux phases secondaires observées sont : une phase binaire  $\text{Nd}_5\text{Mg}_{41}$  [19] et une phase de composition  $\text{Nd}_{14,5(4)}\text{Ni}_{12,5(6)}\text{Mg}_{73,2(1)}$ . Cette dernière composition est assez proche de la composition  $\text{NdNiMg}_5$  identifiée précédemment. L'intégralité des compositions identifiées est reportée dans le diagramme ternaire présenté en figure II.27.



**Figure II.27 : Diagramme ternaire de la composition  $\text{Nd}_{6,5}\text{Ni}_{6,5}\text{Mg}_{87}$  recuit à  $700^\circ\text{C}$  / 7 jours suivi d'un refroidissement lent de  $6^\circ\text{C} / \text{h}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ .**

Chaque synthèse correspond à une quantité produite d'environ 1g qui ne permet pas d'effectuer la totalité des analyses physico-chimiques. Afin d'obtenir une quantité suffisante de produit pour réaliser l'ensemble des caractérisations et également pour améliorer la qualité des monocristaux, un nouvel échantillon a été préparé avec un recuit de  $700^\circ\text{C}$  pendant 7 jours suivi d'un refroidissement à une vitesse de  $3^\circ\text{C} / \text{h}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ . L'utilisation d'une vitesse de refroidissement plus lente devait nous permettre d'améliorer la qualité des monocristaux. Les analyses de microsonde de Castaing réalisées sur cet échantillon sont présentées en figure II.28. Une modification est observée pour la microstructure de cet échantillon. L'alliage n'est probablement pas dans un état d'équilibre thermodynamique.





*Figure II.28 : Image microsonde de la composition  $\text{Nd}_{6,5}\text{Ni}_{6,5}\text{Mg}_{87}$  recuit à  $700^\circ\text{C}$  / 7 jours suivi d'un refroidissement lent de  $3^\circ\text{C} / \text{h}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ .*

Un mélange de quatre phases est observé : deux phases binaires déjà référencées ( $\text{Nd}_5\text{Mg}_{41}$  [19] et  $\text{NiMg}_2$  [18]) et deux autres phases ternaires non référencées. La phase ternaire qui a une composition proche (*i.e.*  $\text{Nd}_{13,7(5)}\text{Ni}_{16,2(4)}\text{Mg}_{70,6(4)}$ ) de la composition nominale est moins majoritaire que précédemment lors du refroidissement à  $6^\circ\text{C} / \text{h}$ .

Ce résultat montre toute la difficulté à obtenir une bonne reproductibilité des résultats et des échantillons de bonne pureté puisque de légers changements dans le protocole de synthèse entraînent des différences significatives dans la microstructure.

### ***II.2.3.1 Conclusion partielle***

Les analyses en microsonde de Castaing montrent que la phase nominale de composition  $\text{Nd}_{6,5}\text{Ni}_{6,5}\text{Mg}_{87}$  a pu être identifiée quel que soit le traitement thermique utilisé. Les conditions de post-traitements que nous avons utilisées ne nous ont pas permis d'obtenir un échantillon de grande pureté mais un recuit à  $700^\circ\text{C}$  pendant une semaine suivi d'un refroidissement lent à  $6^\circ\text{C} / \text{h}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  conduit à une pureté optimale. Toutefois, pour avoir une bonne qualité de cristaux et pour augmenter encore la pureté de nos échantillons de  $\text{Nd}_{6,5}\text{Ni}_{6,5}\text{Mg}_{87}$ , il est nécessaire d'affiner encore les conditions de post-traitement.

### II.3 Conclusion

L'étude du système Nd-Ni-Mg, dans sa partie riche en magnésium nous a permis d'établir (i) que la phase de composition  $\text{Nd}_{10}\text{Ni}_{10}\text{Mg}_{80}$  n'existe pas et (ii) l'existence de 2 nouvelles phases de composition  $\text{Nd}_{6,5}\text{Ni}_{6,5}\text{Mg}_{87}$  et  $\text{NdNiMg}_5$ . Ces deux nouvelles phases ont été étudiées.

Pour la phase de composition  $\text{NdNiMg}_5$  nous avons cherché à optimiser les températures, temps de recuit et vitesses de refroidissement pour obtenir un échantillon de bonne pureté. Les températures des traitements thermiques post-fusion doivent être supérieures à 650°C pour avoir une pureté suffisante. Le traitement optimal est le suivant : recuit à 700°C pendant une semaine suivi d'un refroidissement lent à 6°C / h jusqu'à 300°C. Toutefois, une phase secondaire de composition  $\text{NdNi}_4\text{Mg}$  est encore observée dans ce dernier cas (mais elle reste ultra minoritaire). La bonne cristallinité obtenue après l'optimisation du protocole de post-traitement a permis l'étude d'un monocristal par diffraction des rayons X. Il est ainsi établi que cette nouvelle phase cristallise dans une symétrie orthorhombique (G.E. Cmmm). Les paramètres de maille ont été déterminés et sont :  $a = 4,494 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,988 \text{ \AA}$  et  $c = 13,798 \text{ \AA}$ . L'étude complète de cette phase, incluant l'étude structurale et l'étude des propriétés de sorption d'hydrogène, sera présentée dans le chapitre suivant.

De la même manière, un travail important a été effectué sur la deuxième phase de composition  $\text{Nd}_{6,5}\text{Ni}_{6,5}\text{Mg}_{87}$  pour l'optimisation de son protocole de synthèse. Toutefois, il n'a pas été possible d'obtenir une aussi bonne pureté que dans le cas précédent. Comme précédemment, un traitement post-fusion à 700°C pendant une semaine suivi d'un refroidissement lent à 6°C / h jusqu'à 300°C permet d'obtenir les meilleurs résultats (avec toutefois la présence d'une phase secondaire de composition  $\text{Nd}_{14,5(4)}\text{Ni}_{12,5(6)}\text{Mg}_{73,2(1)}$ ).

Il est important de noter que l'obtention (i) d'une bonne qualité de cristaux et (ii) d'un produit pur nécessitera d'affiner encore les conditions de post-traitement (*i.e.* température, temps de recuit et vitesses de refroidissement).

De même cette étude du système Nd-Ni-Mg dans sa partie riche en Mg ne doit pas être considérée comme exhaustive et d'autres compositions peuvent encore être mises en évidence.

## II.4 Etude exploratoire de la zone riche en Mg du système Gd-Cu-Mg

### II.4.1 Composition initiale $Gd_{10}Cu_{10}Mg_{80}$

Un mélange contenant 1 mole de Gd, 1 mole de Cu et 8 moles de Mg (*i.e.* noté  $Gd_{10}Cu_{10}Mg_{80}$ ) est introduit dans un tube de tantale scellé sous argon. Après fusion pendant 4 minutes dans un four à induction à environ 1200°C, le tube est introduit dans un tube de quartz scellé sous vide afin d'effectuer un traitement thermique supplémentaire. Divers protocoles thermiques ont été testés et sont présentés dans le tableau II.6.

**Tableau II.6 : Récapitulatif des protocoles de synthèse des échantillons obtenus à partir du mélange 1 Gd + 1 Cu + 8 Mg**

Composition initiale	Protocole de recuit	Phases identifiées (EPMA)	
		Phases ternaires	Phases binaires
<b><math>Gd_{10}Cu_{10}Mg_{80}</math></b>	400°C / 10 jours jusqu'à 100°C (refroidissement 1°C / h)	$Gd_{10,5(5)}Cu_{8,2(3)}Mg_{81,3(7)}$	$CuMg_2$
		$Gd_{12,3(10)}Cu_{9,6(8)}Mg_{78,1(6)}$	
		$Gd_{16,3(5)}Cu_{17,2(3)}Mg_{66,5(7)}$ ( $GdCuMg_4$ )	
	600°C / 10 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 6°C / h)	$Gd_{6,5(4)}Cu_{7,4(6)}Mg_{86,5(3)}$ ( $GdCuMg_{12}$ )	$GdMg_5$
		$Gd_{17,1(4)}Cu_{15,6(6)}Mg_{67,4(3)}$ ( $GdCuMg_4$ )	

Le post-traitement à 400°C pendant 10 jours suivi d'un refroidissement lent de 1°C / h jusqu'à 100°C de la composition initiale  $Gd_{10}Cu_{10}Mg_{80}$  permet de mettre en évidence 4 phases. L'analyse microsonde de cet échantillon est présentée en figure II.29. Le mélange est constitué de 3 phases ternaires et d'une phase binaire. Les phases ternaires ont pour composition :  $Gd_{16,3(5)}Cu_{17,2(3)}Mg_{66,5(7)}$  (*i.e.*  $GdCuMg_4$ ),  $Gd_{12,3(6)}Cu_{9,6(5)}Mg_{78,1(6)}$  et  $Gd_{10,5(5)}Cu_{8,2(3)}Mg_{81,3(7)}$ . Aucune de ces phases n'est référencée dans la littérature. La quatrième phase est un composé binaire connu de composition  $CuMg_2$  [22]. Le diffractogramme X avec l'indexation de la phase binaire est donnée en figure II.30. Ce traitement thermique ne paraît pas adapté à l'obtention d'un échantillon de bonne pureté. De plus, comme la montre la figure II.30, la cristallinité du produit obtenu est relativement faible.

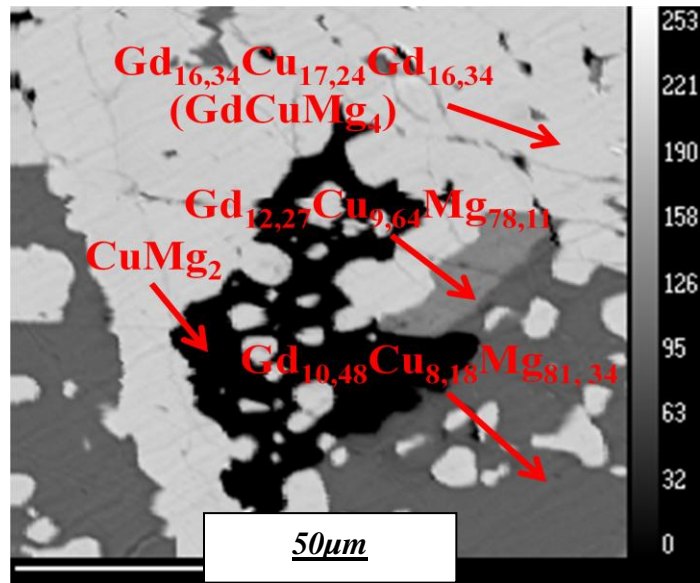


Figure II.29 : Image microsonde de la composition  $Gd_{10}Cu_{10}Mg_{80}$  recuit à  $400^{\circ}C$  / 10 jours jusqu'à  $100^{\circ}C$  (refroidissement  $1^{\circ}C/h$ ).

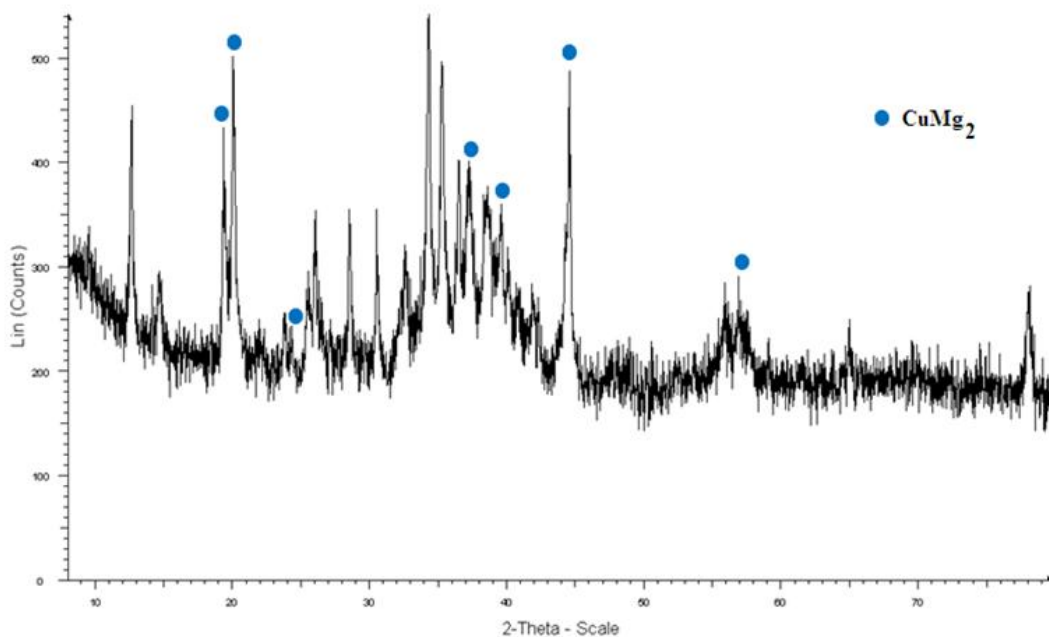


Figure II.30 : Diffractogramme des rayons X de la composition  $Gd_{10}Cu_{10}Mg_{80}$  recuit à  $400^{\circ}C$  / 10 jours jusqu'à  $100^{\circ}C$  (refroidissement  $1^{\circ}C/h$ ).

A partir de ce constat, un deuxième échantillon a été préparé en augmentant la température de recuit. Ainsi, cet échantillon a été recuit à  $600^{\circ}C$  pendant 10 jours puis refroidi lentement de  $6^{\circ}C/h$  jusqu'à  $300^{\circ}C$ . Les cartes de dosage des éléments et les images obtenues par analyse avec la microsonde de Castaing sont données en figure II.31.

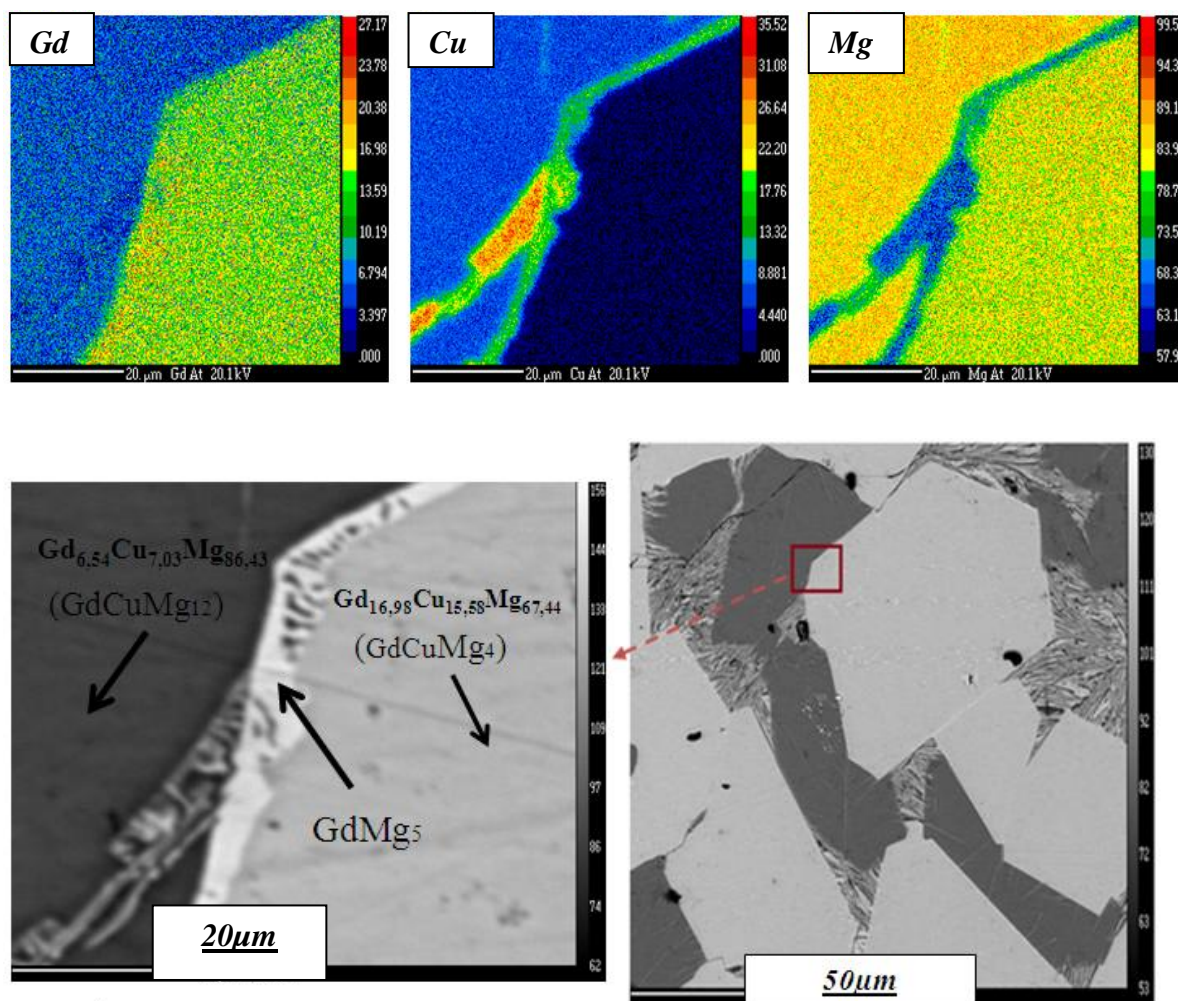


Figure II.31 : Image et cartographies microsonde de la composition  $Gd_{10}Cu_{10}Mg_{80}$  recuit à 600°C / 10 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 6°C / h).

Dans ce cas, une bonne ségrégation des phases est remarquée (Figure II.31). Un mélange de trois phases est observé. Deux phases ternaires majoritaires, non référencées à ce jour, de composition  $Gd_{6,5(4)}Cu_{7,4(6)}Mg_{86,5(3)}$  (*i.e.*  $GdCuMg_{12}$ ) et  $Gd_{17,1(4)}Cu_{15,6(6)}Mg_{67,4(3)}$  (*i.e.*  $GdCuMg_4$ ). La dernière est une phase binaire connue de composition  $GdMg_5$  [23]. Ces différentes phases identifiées sont indexées sur le diagramme ternaire donné en figure II.32. Le diffractogramme des rayons X présenté en figure II.33 permet de constater une nette amélioration de la cristallinité.

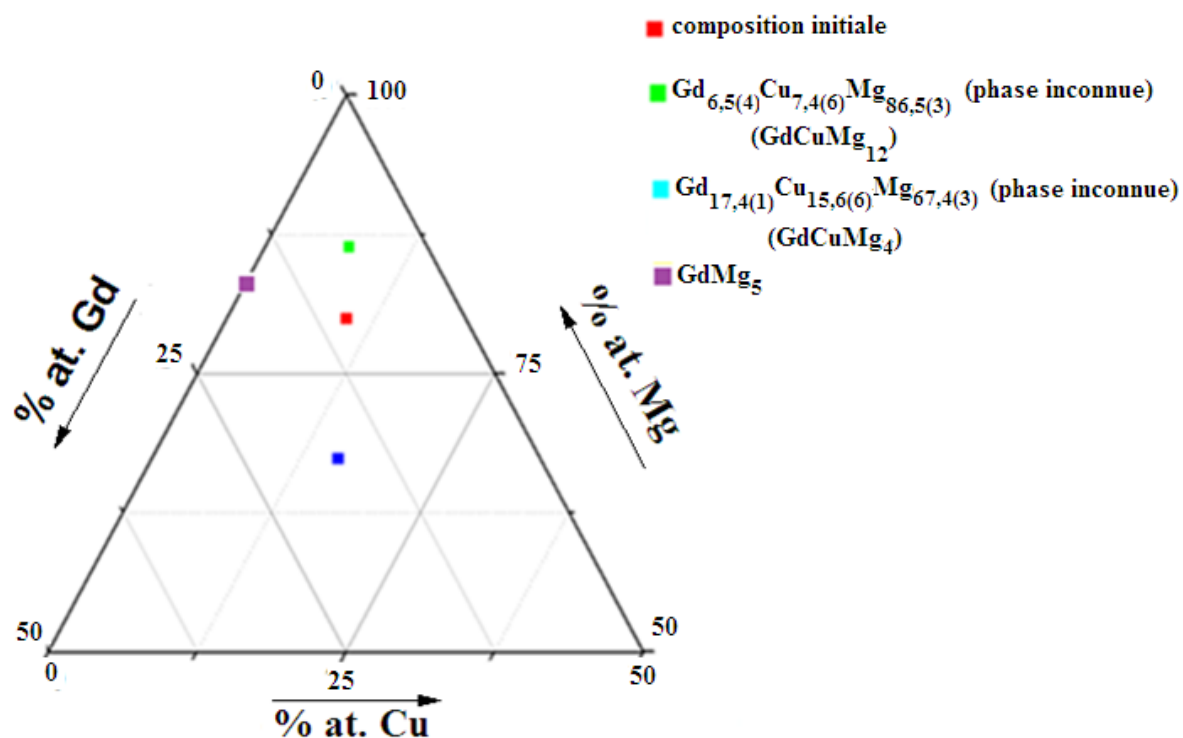


Figure II.32 : Diagramme ternaire de la composition  $\text{Gd}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Mg}_{80}$  recuit à  $600^\circ\text{C}$  / 10 jours jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  (refroidissement  $6^\circ\text{C} / \text{h}$ ).

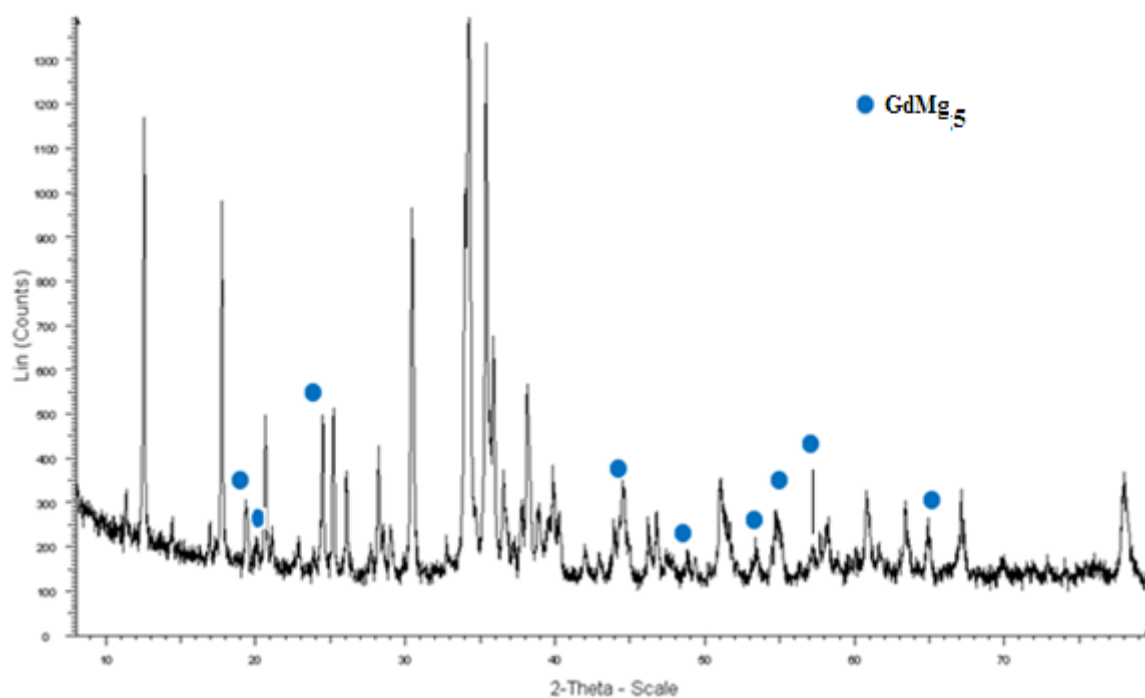


Figure II.33 : Diffractogramme des rayons X de la composition  $\text{Gd}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Mg}_{80}$  recuit à  $600^\circ\text{C}$  / 10 jours jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  (refroidissement  $6^\circ\text{C} / \text{h}$ ).

#### II.4.1.1 Conclusion partielle

La phase initiale hypothétique de composition  $\text{Gd}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Mg}_{80}$  n'a pas été identifiée par les analyses microsonde de Castaing. Il apparaît donc clairement que cette phase n'existe pas. Toutefois, au moins 2 phases ternaires de composition approximatives  $\text{GdCuMg}_{12}$  et  $\text{GdCuMg}_4$  ont été identifiées. Ces deux nouvelles phases font l'objet d'une étude détaillée dans la suite de ce manuscrit.

#### II.4.2 Etude préliminaire de la composition $\text{GdCuMg}_{12}$

Des échantillons de composition initiale  $\text{GdCuMg}_{12}$  ont été synthétisés en utilisant la même méthodologie que précédemment. L'intégralité des traitements thermiques effectués sont mentionnés dans le tableau II.7.

**Tableau II.7 : Récapitulatif des protocoles de synthèse utilisés pour la composition  $\text{GdCuMg}_{12}$ .**

<i>Composition initiale</i>	<i>Protocole de recuit</i>	<i>Phases identifiées (EPMA)</i>	
		<i>Phases ternaires</i>	<i>Phases binaires</i>
<b><math>\text{GdCuMg}_{12}</math></b>	600°C / 10 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 6°C / h)	$\text{Gd}_{6,9(7)}\text{Cu}_{6,8(5)}\text{Mg}_{86,2(6)}$ ( $\text{GdCuMg}_{12}$ )	$\text{CuMg}_2$
			$\text{GdMg}_5$
	700°C / 7 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 6°C / h)	$\text{Gd}_{6,0(2)}\text{Cu}_{6,9(8)}\text{Mg}_{87,1(2)}$ ( $\text{GdCuMg}_{12}$ )	
	700°C / 7 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 3°C / h)	$\text{Gd}_{6,7(2)}\text{Cu}_{7,1(3)}\text{Mg}_{86,2(1)}$ ( $\text{GdCuMg}_{12}$ )	$\text{CuMg}_2$

Après fusion, un premier échantillon de composition nominale  $\text{GdCuMg}_{12}$  a été recuit selon le protocole utilisé lorsque la phase avait été identifiée pour la première fois (*i.e.* 600°C pendant 10 jours suivi d'un refroidissement lent de 6°C / h jusqu'à 300°C).

Un mélange de phases est observé par l'analyse microsonde. La phase majoritaire est une phase ternaire dont la composition est proche de la composition nominale



(i.e.  $\text{GdCuMg}_{12}$ ). Deux autres phases binaires connues sont également identifiées :  $\text{CuMg}_2$  [26] et  $\text{GdMg}_5$  [27]. Le résultat de l'analyse microsonde est présenté en figure II.34. Les différentes phases identifiées sont indexées dans le diagramme ternaire donné en figure II.35

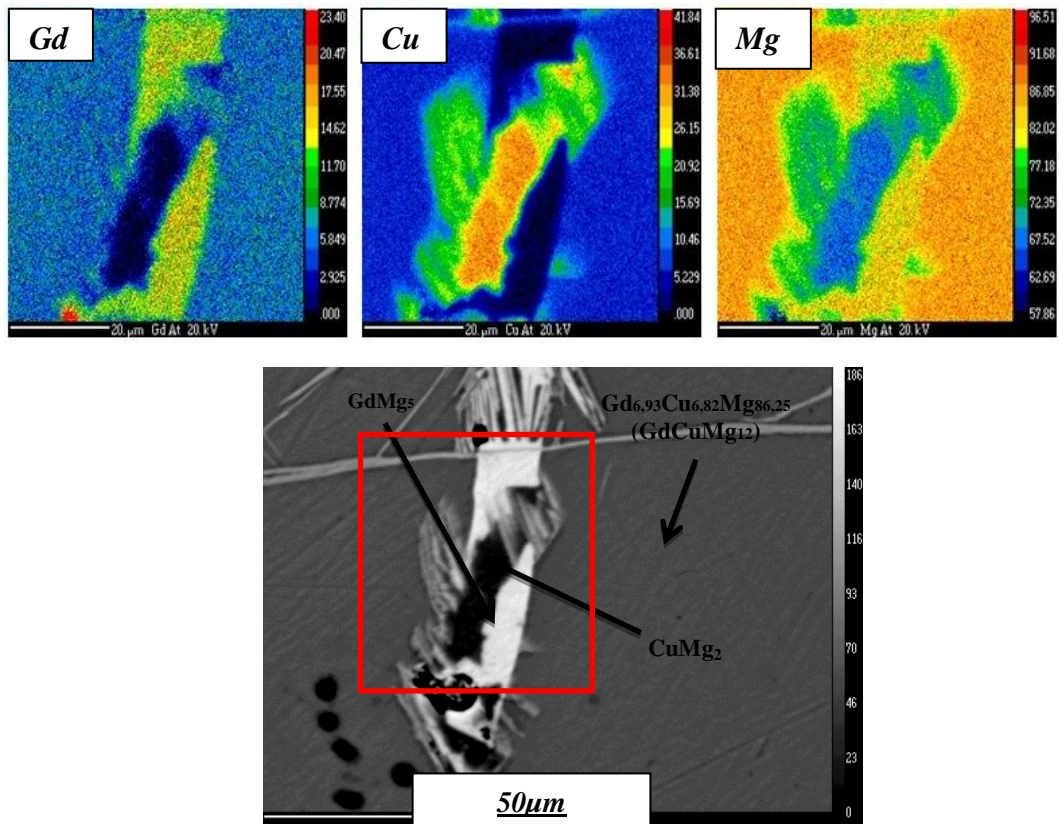


Figure II.34 : Image et cartographies microsonde de la composition  $\text{GdCuMg}_{12}$  recuit à  $600^\circ\text{C}$  / 10 jours jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  (refroidissement  $6^\circ\text{C} / \text{h}$ ).

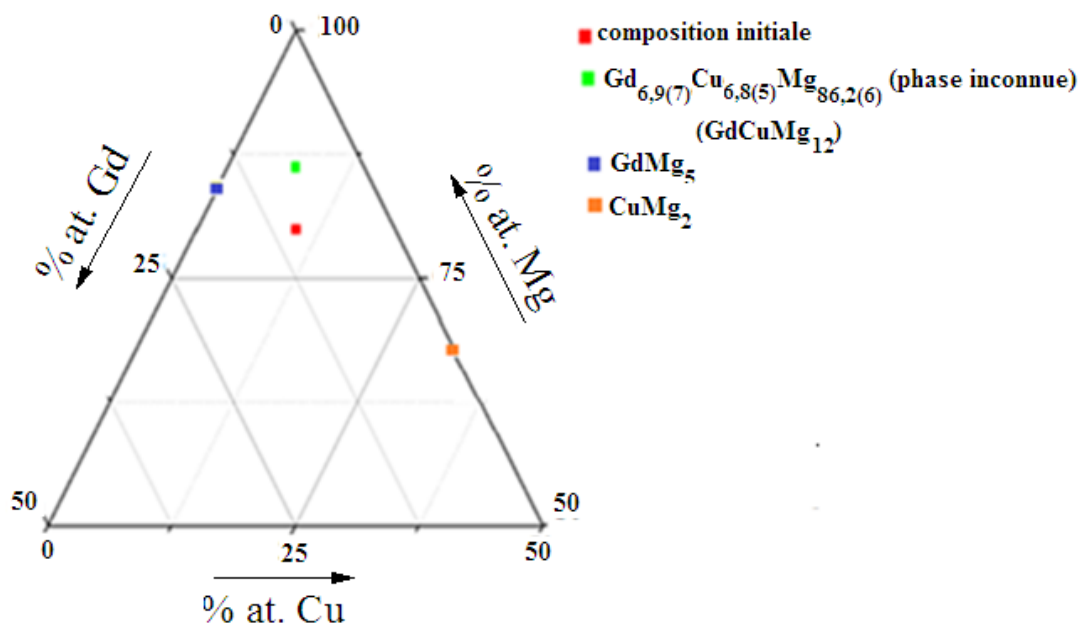


Figure II.35 : Phases obtenues après recuit à  $600^\circ\text{C}$  / 10 jours jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  (refroidissement  $6^\circ\text{C} / \text{h}$ ) de l'échantillon de composition initiale  $\text{Gd}_{10}\text{Cu}_{10}\text{Mg}_{80}$ .



La bonne qualité des cristaux nous a permis de prélever un monocristal de cet échantillon et l'analyse par diffraction des rayons X a pu être faite. Nous avons ainsi mis en évidence une symétrie quadratique avec un centrage P et obtenu les paramètres de maille  $a = 9,9721(8) \text{ \AA}$  et  $c = 7,7757(6) \text{ \AA}$  (groupe de Laue 4/m). La qualité du cristal n'était malheureusement pas suffisante pour en déterminer la structure. La figure II.36 présente le résultat de l'affinement du profil de diffraction X sur poudre obtenu en utilisant les 3 phases (*i.e.*  $\text{CuMg}_2$  [22],  $\text{GdMg}_5$  [23] et la nouvelle phase ternaire). Les paramètres de maille des 2 phases binaires sont en parfait accord avec ceux de la littérature (*i.e.*  $a = 9,073 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,272 \text{ \AA}$  pour  $\text{CuMg}_2$  alors que la littérature [22] donne  $a = 9,07 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,28 \text{ \AA}$ ;  $a = 22,338 \text{ \AA}$  pour la phase  $\text{GdMg}_5$  alors que la littérature [23] donne  $a = 22,344 \text{ \AA}$ ). Les paramètres de maille de la nouvelle phase déterminés sont  $a = 9,9716(5) \text{ \AA}$  et  $c = 7,7751(2) \text{ \AA}$ , très proches de ceux obtenus sur monocristal.

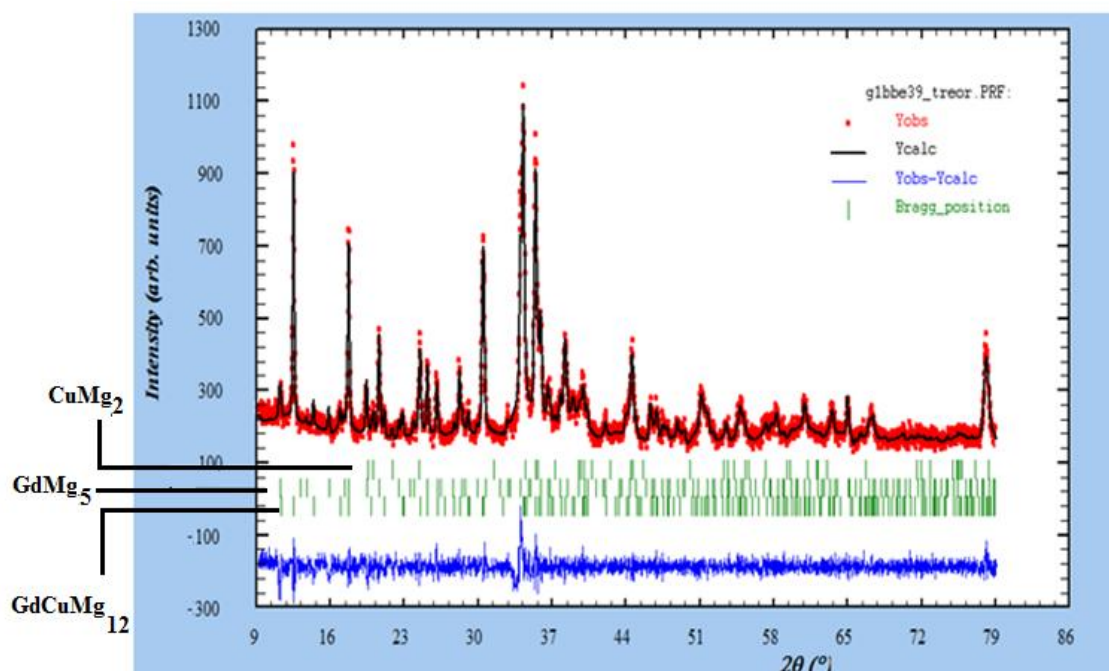
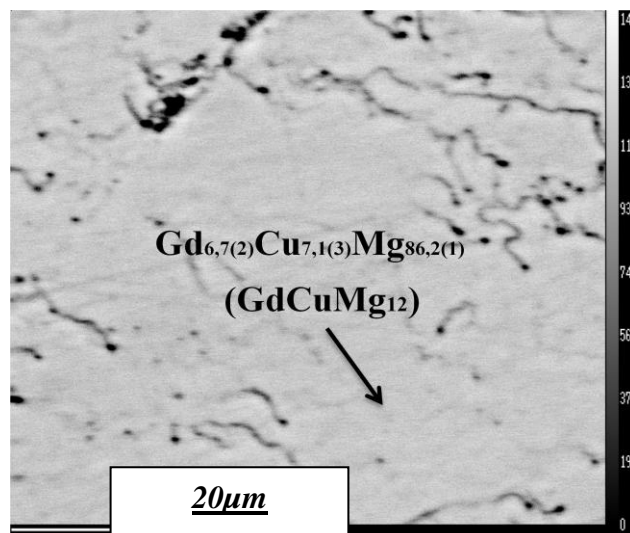


Figure II.36 : Diffractogramme de rayons X de la composition  $\text{GdCuMg}_{12}$  recuit à  $600^\circ\text{C} / 10$  jours jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  (refroidissement  $6^\circ\text{C} / \text{h}$ ).

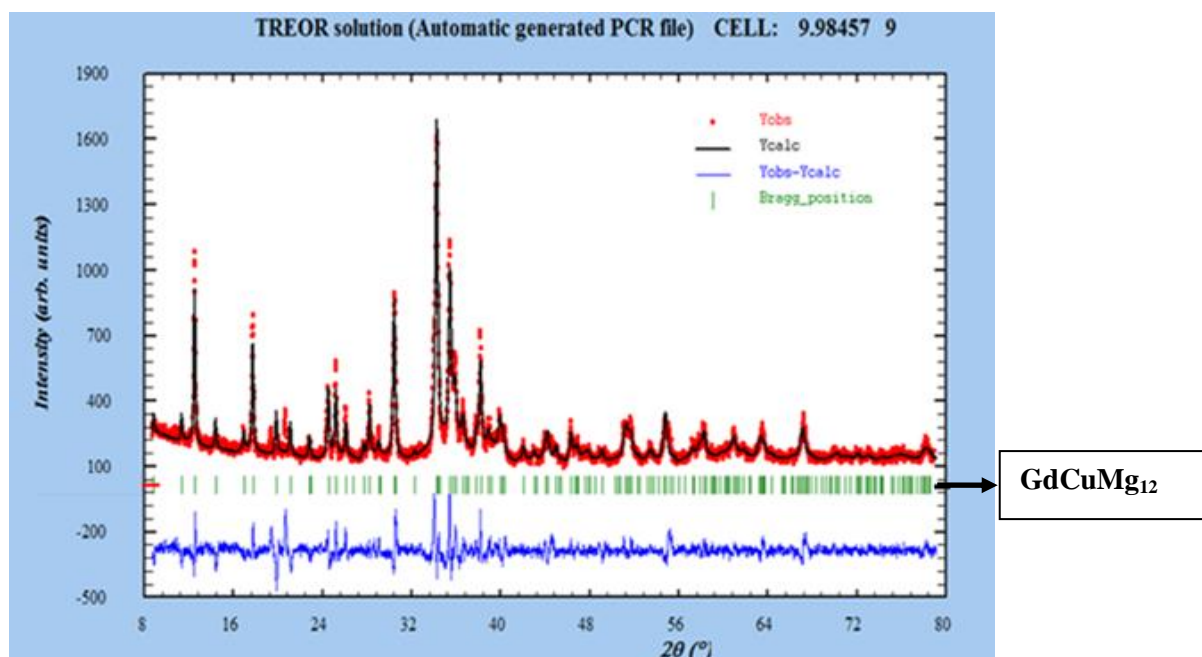
Pour améliorer encore la qualité des cristaux et / ou améliorer la pureté du produit, nous avons augmenté la température de recuit.

Une nouvelle préparation a été traitée à  $700^\circ\text{C}$  pendant une semaine suivi d'un refroidissement lent de  $6^\circ\text{C} / \text{h}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ . L'analyse par microsonde de Castaing est présentée en figure II.37. Une amélioration nette de la pureté est constatée. Le composé est monphasé et la composition obtenue est (comme attendue) très proche de la composition nominale.



**Figure II.37 :** Analyse par microsonde (électrons rétro-diffusés) de la composition  $\text{GdCuMg}_{12}$  après recuit à  $700^\circ\text{C}$  / 7 jours jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  (refroidissement  $6^\circ\text{C} / \text{h}$ ).

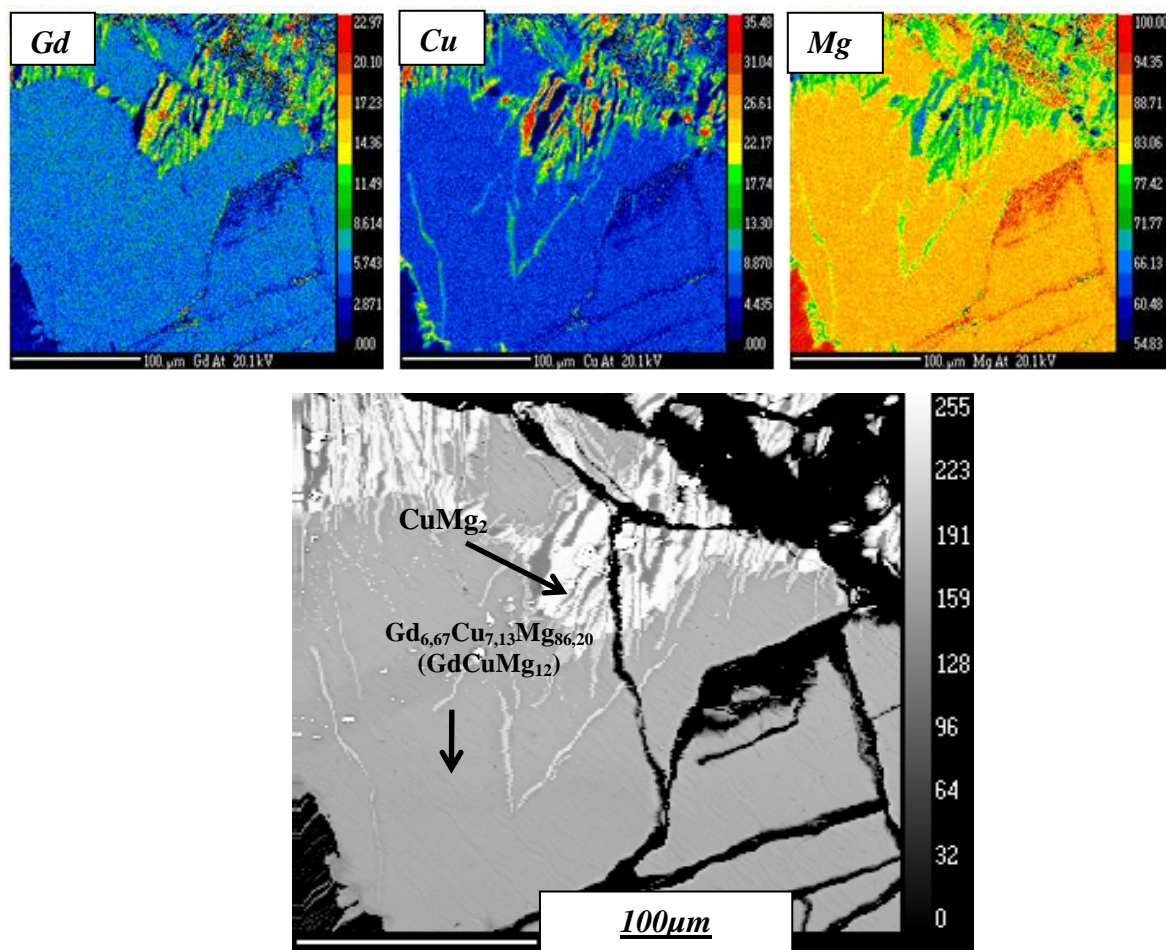
Le diffractogramme de rayons X (Figure II.38) est indexable presque totalement à l'aide d'une seule phase quadratique de paramètres de maille :  $a = 9,954(3) \text{ \AA}$  et  $c = 7,778(5) \text{ \AA}$  (G.E. P4/m). Les quelques pics non indexés entre  $20^\circ$  et  $23^\circ$  (pour  $2\theta$ ) sont probablement dus à des impuretés qui n'ont toutefois pas été détectées lors de l'analyse microsonde.



**Figure II.38 :** Diffractogramme de rayons X de la composition  $\text{GdCuMg}_{12}$  recuit à  $700^\circ\text{C}$  / 7 jours jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  (refroidissement  $6^\circ\text{C} / \text{h}$ ).

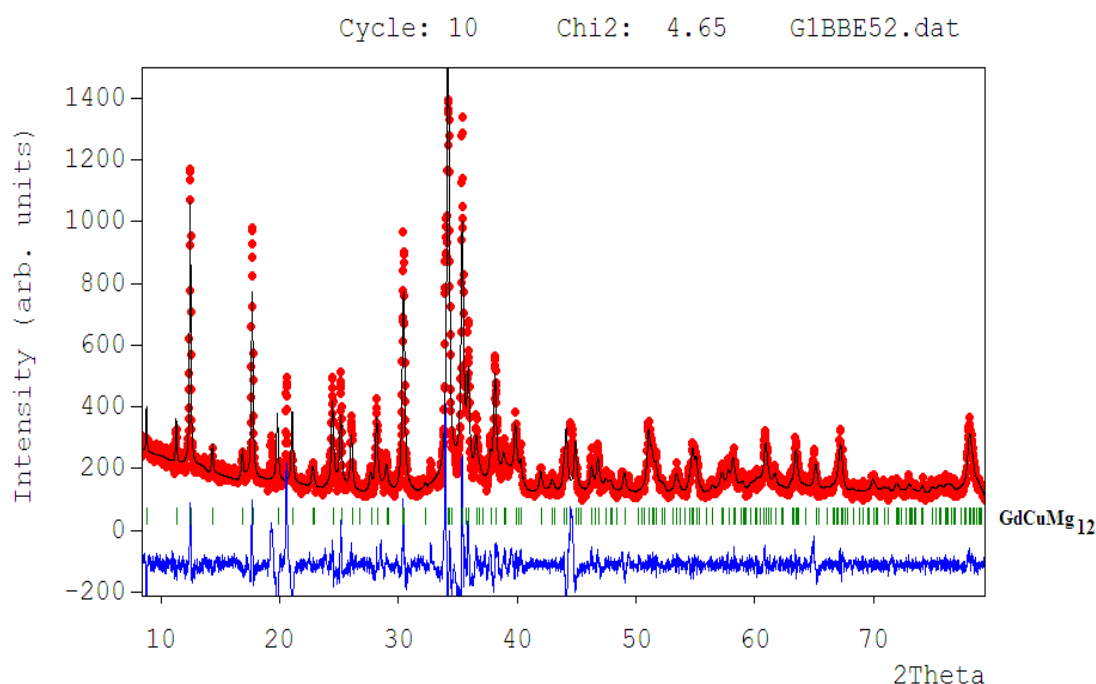
Différentes analyses physico-chimiques (DRX, analyse microsonde, test primaire d'hydruration, ...) ont été effectuées sur cette synthèse. Dans la mesure où la quantité

synthétisée est de l'ordre de 0,8 g, il était nécessaire de préparer un nouvel échantillon. Toutefois, dans le but d'améliorer encore la qualité des monocristaux, il nous est apparu utile de réduire la vitesse de refroidissement. Ainsi, l'échantillon a été refroidi à 3°C / h jusqu'à 300°C. L'analyse microsonde est présentée en figure II.39.



*Figure II.39 : Image et cartographies microsonde de la composition  $\text{GdCuMg}_{12}$  recuit à 700°C / 7 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 3°C / h).*

Le changement de la vitesse de refroidissement entraîne la stabilisation de la phase binaire  $\text{CuMg}_2$  [22] en plus de la phase ternaire souhaitée. Ceci démontre que le domaine de stabilité des phases ternaires est souvent assez restreint. Toutefois, il apparaît que le diffractogramme de rayons X présenté en figure II.40 peut être presque totalement indexé avec la phase ternaire. Cela met en évidence que la quantité de phase binaire est assez faible. Le diffractogramme de rayons X a fait l'objet d'un affinement de type Le bail : les paramètres de maille sont en bon accord avec ceux déterminés précédemment (*i.e.*  $a = 9,976(4)$  Å et  $c = 7,789(5)$  Å).



**Figure II.40 : Diffractogramme de rayons X et affinement Le bail correspondant de la composition  $GdCuMg_{12}$  recuit à 700°C / 7 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 3°C / h).**

#### **II.4.2.1 Conclusion partielle**

Cette première étude nous a permis de confirmer l'existence dans le système ternaire Gd-Cu-Mg de la nouvelle phase  $GdCuMg_{12}$ . Un échantillon presque pur de cette phase a pu être obtenu après un recuit à 700°C. Toutefois, nous avons montré que la vitesse de refroidissement pouvait avoir une incidence non négligeable sur la pureté des poudres synthétisées. En effet si avec une vitesse de refroidissement de 6°C / h jusqu'à 300°C, le matériau est quasi monophasé, il apparaît biphasé (avec toutefois une quantité de phase secondaire binaire faible) lorsque la vitesse de refroidissement est abaissée à 3°C / h.

#### **II.4.3 Etude préliminaire de la composition $GdCuMg_4$**

L'autre phase identifiée précédemment est de composition  $GdCuMg_4$ . Toutefois, cette nouvelle phase apparaissait toujours assez minoritaire dans nos mélanges. Notre travail a donc consisté à tenter de stabiliser cette phase en optimisant les protocoles de recuit. L'intégralité des protocoles thermique est donnée dans le tableau II.8.

**Tableau II.8 : Récapitulatif des protocoles de synthèse des échantillons obtenus à partir de la composition  $GdCuMg_4$ .**

<b>Composition initiale</b>	<b>Protocole de recuit</b>	<b>Phases identifiées (EPMA)</b>	
		<b>Phases ternaires</b>	<b>Phases binaires</b>
<b>GdCuMg<sub>4</sub></b>	600°C / 10 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 6°C / h)	$Gd_{17,2(1)}Cu_{16,7(2)}Mg_{66,3(1)}$ (GdCuMg <sub>4</sub> )	GdMg <sub>3</sub>
			GdMg <sub>5</sub>
	800°C / 5 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 6°C / h)	$Gd_{6,8(1)}Cu_{7,2(1)}Mg_{86,2(2)}$ (GdCuMg <sub>12</sub> )	GdMg <sub>5</sub>
		$Gd_{16,8(2)}Cu_{17,2(1)}Mg_{66,3(3)}$ (GdCuMg <sub>4</sub> )	CuMg <sub>2</sub>
	700°C / 7 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 6°C / h)	$Gd_{6,4(2)}Cu_{6,6(1)}Mg_{87,1(2)}$ (GdCuMg <sub>12</sub> )	
		$Gd_{17,2(1)}Cu_{17,1(3)}Mg_{65,8(1)}$ (GdCuMg <sub>4</sub> )	
		$Gd_{1,1(4)}Cu_{1,0(2)}Mg_{3,1(2)}$	
	700°C / 7 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 3°C / h)	$Gd_{17,1(4)}Cu_{17,0(3)}Mg_{65,7(3)}$ (GdCuMg <sub>4</sub> )	GdMg <sub>5</sub>
		$Gd_{1,1(5)}Cu_{1,1(4)}Mg_{3,2(3)}$	

Nos expériences précédentes avaient montré que la phase ternaire GdCuMg<sub>4</sub> était majoritaire lorsque le recuit était effectué à 600°C pendant 10 jours suivi d'un refroidissement lent de 6°C / h jusqu'à 300°C dans le cas d'une composition initiale Gd<sub>10</sub>Cu<sub>10</sub>Mg<sub>80</sub>. Partant de ce constat, un premier échantillon a fait l'objet d'un protocole thermique analogue. Un mélange de trois phases est identifié par l'analyse microsonde. Une phase ternaire (*i.e.* Gd<sub>17,2(1)</sub>Cu<sub>16,7(2)</sub>Mg<sub>66,3(1)</sub>), minoritaire de composition proche de celle de la composition initiale (*i.e.* GdCuMg<sub>4</sub>) et deux phases binaires connues (*i.e.* GdMg<sub>3</sub> [24] et GdMg<sub>5</sub> [23]). Le résultat de l'analyse chimique par microsonde est présenté en figure II.41. Les compositions des phases identifiées sont reportées dans le diagramme ternaire de la figure II.42.



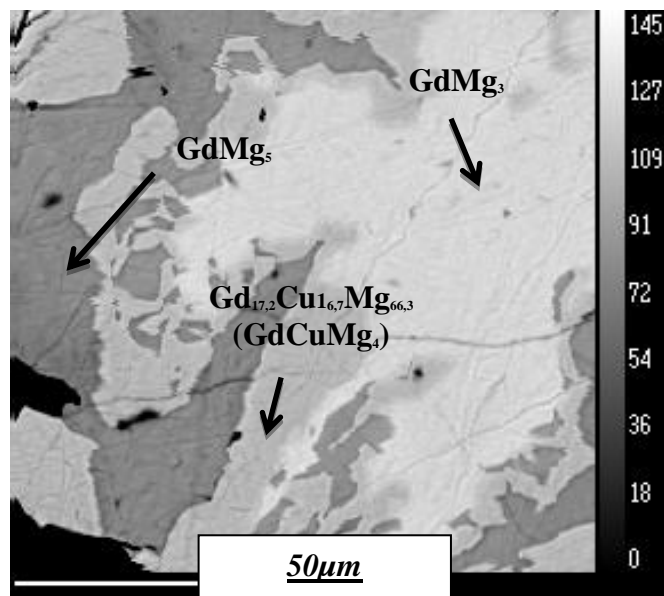


Figure II.41 : Image microsonde de la composition  $\text{GdCuMg}_4$  recuit à  $600^\circ\text{C}$  / 10 jours jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  (refroidissement  $6^\circ\text{C} / \text{h}$ ).

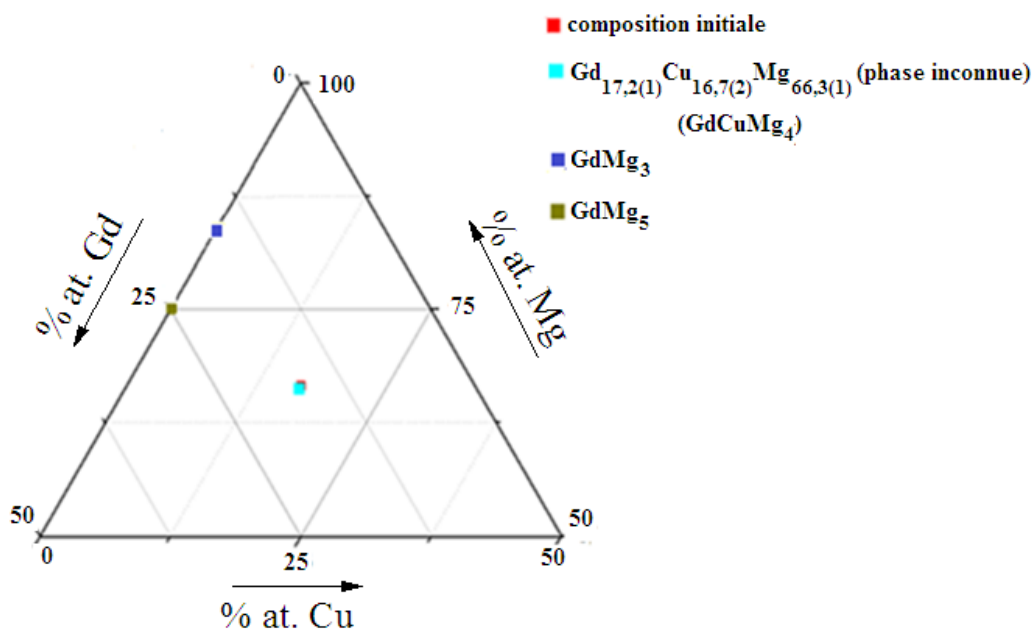


Figure II.42 : Diagramme ternaire de la composition  $\text{GdCuMg}_4$  recuit à  $600^\circ\text{C}$  / 10 jours jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  (refroidissement  $6^\circ\text{C} / \text{h}$ ).

Afin d'obtenir un produit pur, nous avons choisi d'augmenter la température de recuit jusqu'à  $800^\circ\text{C}$  afin de favoriser la diffusion des atomes métalliques. Toutefois, cette température de recuit étant élevée, nous avons décidé de réduire le temps de recuit pour réduire les éventuels méfaits de cette température. Le résultat de l'analyse microsonde est présenté en figure II.43. L'augmentation de la température de recuit conduit à l'obtention d'un mélange de 4 phases : 2 phases ternaires non référencées (la première de composition approximative  $\text{GdCuMg}_{12}$  et la deuxième de composition  $\text{Gd}_{16,8(2)}\text{Cu}_{17,2(1)}\text{Mg}_{66,3(1)}$  très proche

de la composition initiale (*i.e.*  $\text{GdCuMg}_4$ ) et 2 phases binaires connues (*i.e.*  $\text{GdMg}_5$  [27] et  $\text{CuMg}_2$  [26]). Le diagramme ternaire de cet échantillon est présenté en figure II.44.

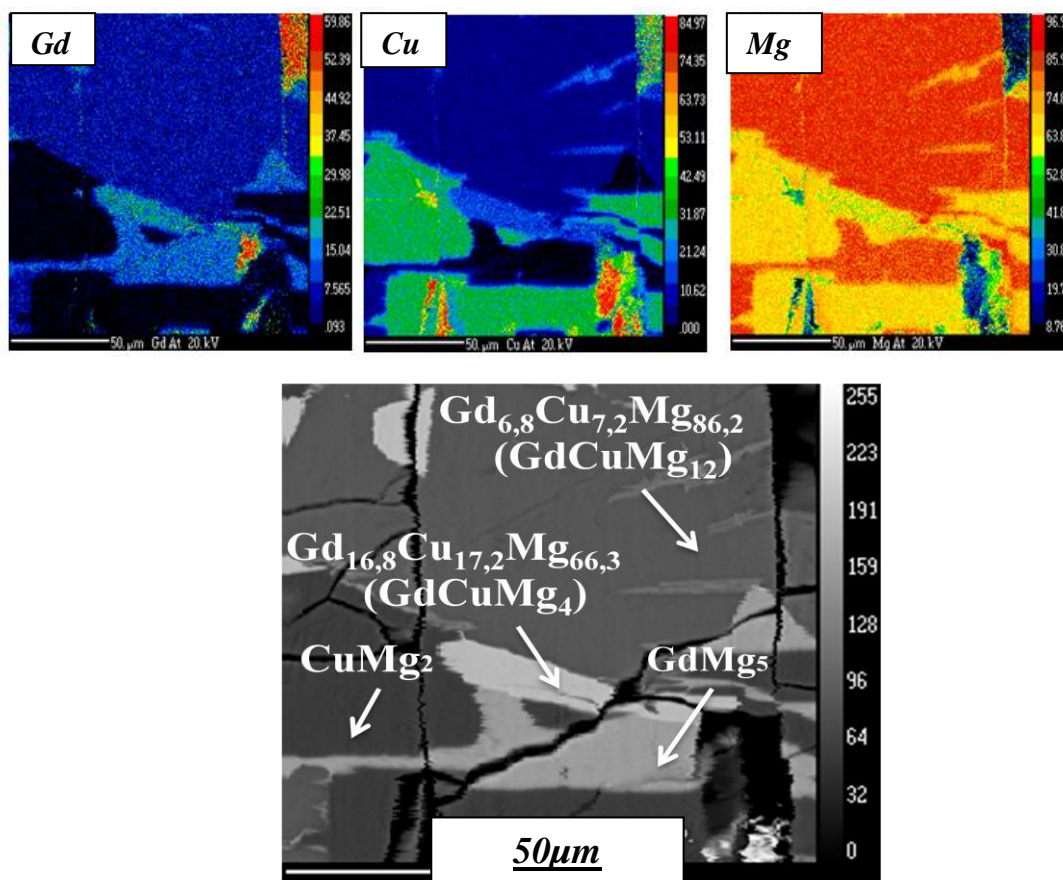


Figure II.43 : Image et cartographies microsonde de la composition  $\text{GdCuMg}_4$  recuit à 800°C / 5 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 6°C / h).

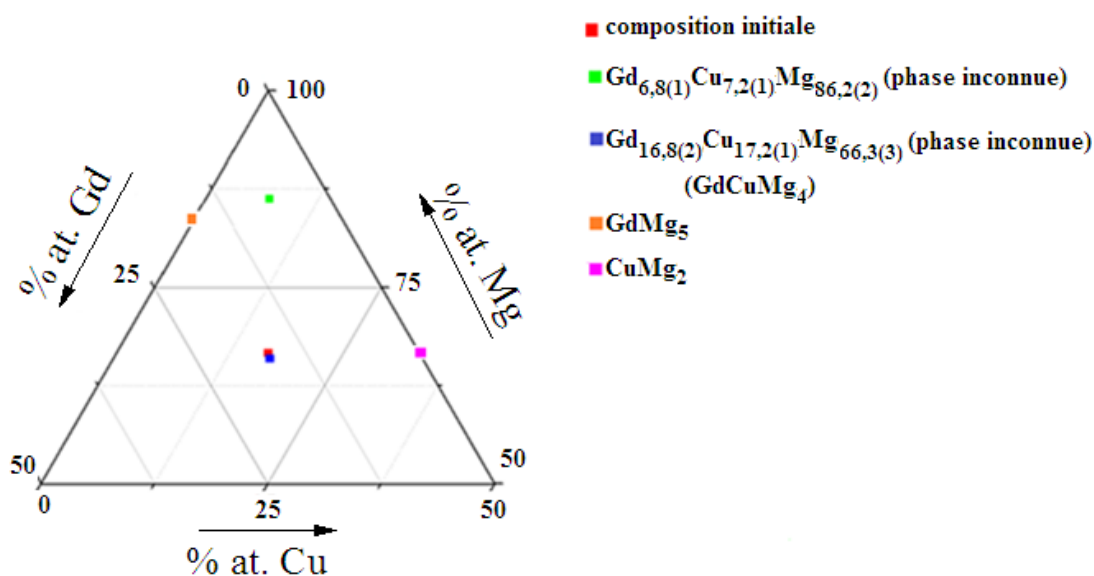


Figure II.44 : Diagramme ternaire de la composition  $\text{GdCuMg}_4$  recuit à 800°C / 5 jours jusqu'à 300°C (refroidissement 6°C / h).

Ce diagramme laisse entrevoir que la phase  $\text{GdCuMg}_4$  doit être très majoritaire dans le mélange. L'augmentation de température à  $800^\circ\text{C}$  ne permet pas l'obtention d'un échantillon monophasé. Le protocole de synthèse que nous avons utilisé avec succès dans le cas du composé  $\text{NdNiMg}_5$  (*i.e.* recuit à  $700^\circ\text{C}$  pendant une semaine suivi d'un refroidissement lent de  $6^\circ\text{C} / \text{h}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ ) a été testé. Toutefois, un mélange de phases ternaires est à nouveau observé. Trois phases ternaires sont identifiées par analyse microsonde (Figure II.45) : 2 phases ternaires non référencées de compositions  $\text{Gd}_{6,4(2)}\text{Cu}_{6,6(1)}\text{Mg}_{87,1(2)}$  (*i.e.*  $\text{GdCuMg}_{12}$ ) et  $\text{Gd}_{17,2(1)}\text{Cu}_{17,1(3)}\text{Mg}_{65,8(1)}$  (proche de la composition nominale  $\text{GdCuMg}_4$ ); la troisième est une phase ternaire connue de composition  $\text{GdCuMg}_3$  [25]. Ces phases sont reportées dans le diagramme ternaire présenté en figure II.46.

Toutefois, la qualité des cristaux reste médiocre. Ainsi pour améliorer la qualité des cristaux et / ou avoir un composé monophasé, une nouvelle synthèse a été faite en diminuant la vitesse de refroidissement (de  $6^\circ\text{C} / \text{h}$  à  $3^\circ\text{C} / \text{h}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ ). Le résultat de l'analyse microsonde est donné en figure II.47.

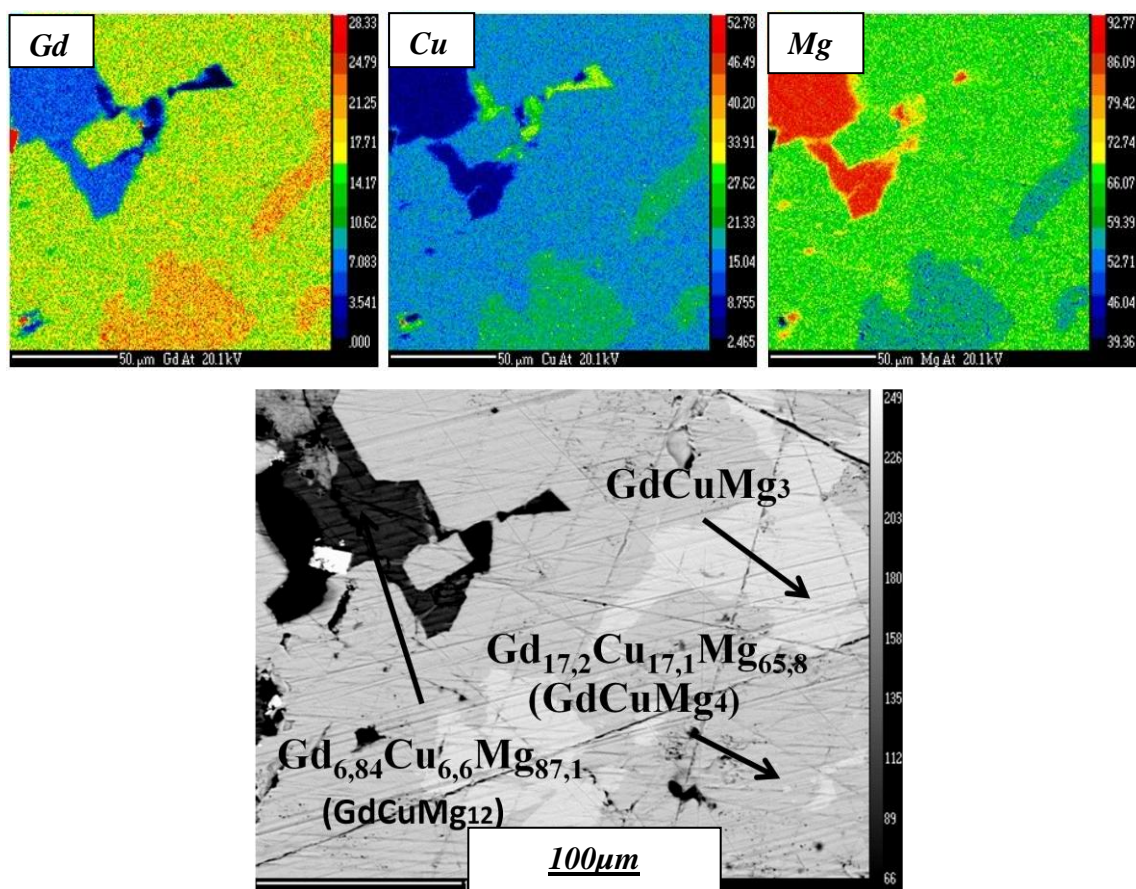


Figure II.45 : Image et cartographies microsonde de la composition  $\text{GdCuMg}_4$  recuit à  $700^\circ\text{C} / 7$  jours jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  (refroidissement  $6^\circ\text{C} / \text{h}$ ).



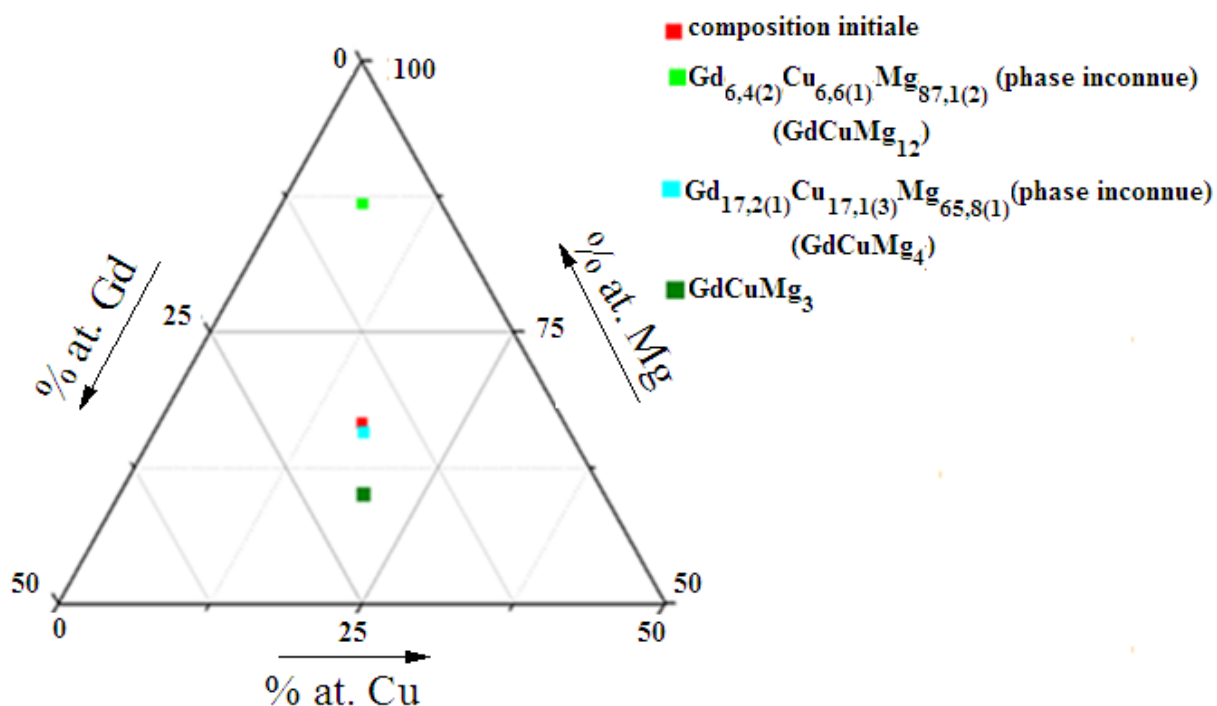


Figure II.46 : Diagramme ternaire de la composition  $\text{GdCuMg}_4$  recuit à  $700^\circ\text{C}$  / 7 jours jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  (refroidissement  $6^\circ\text{C} / \text{h}$ ).

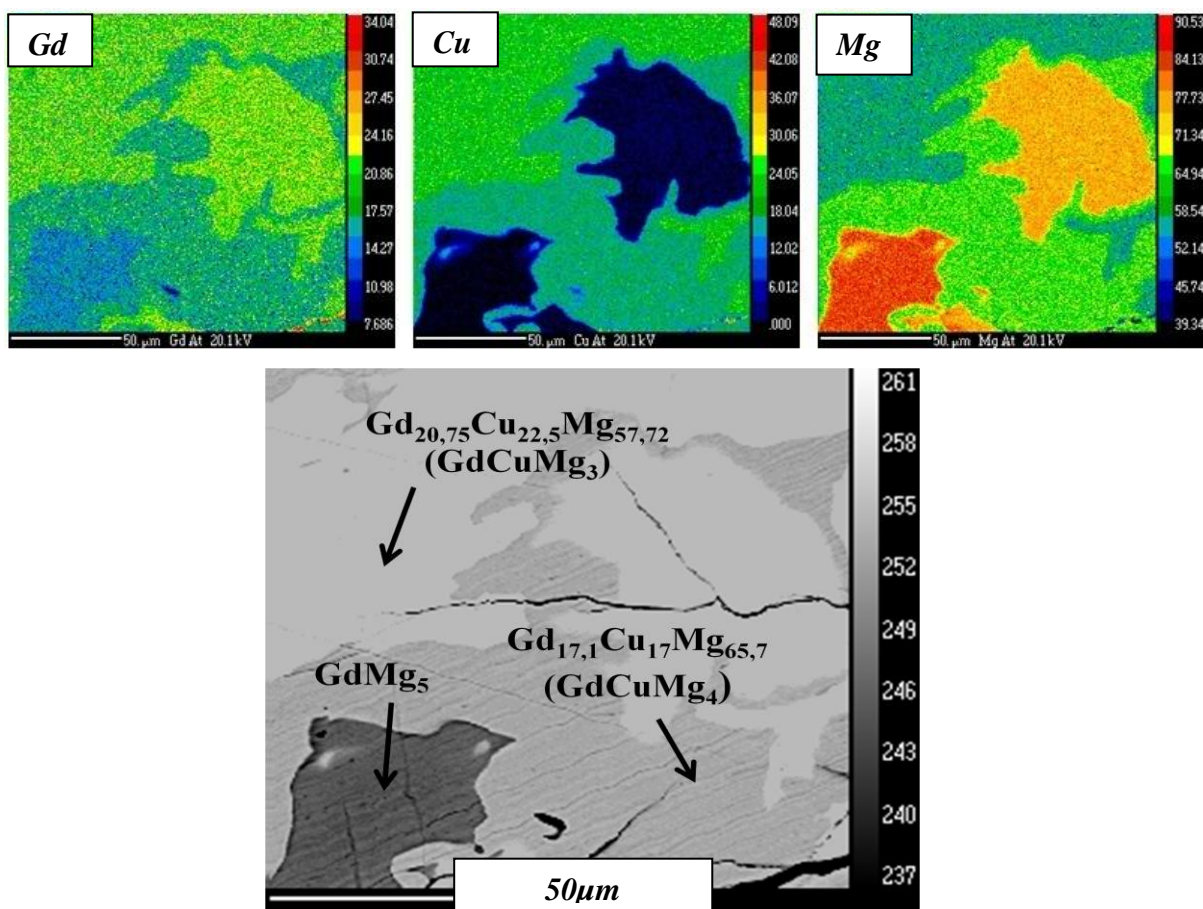


Figure II.47 : Image et cartographies microsonde de la composition  $\text{GdCuMg}_4$  recuit à  $700^\circ\text{C}$  / 7 jours jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  (refroidissement  $3^\circ\text{C} / \text{h}$ ).

Un mélange de 3 phases est encore observé avec 2 phases ternaires (l'une de composition proche de  $\text{GdCuMg}_4$  et l'autre de composition  $\text{GdCuMg}_3$  [25]) et une phase binaire connue de composition  $\text{GdMg}_5$  [23]. L'ensemble des phases est reporté dans le diagramme ternaire de la figure II.48.

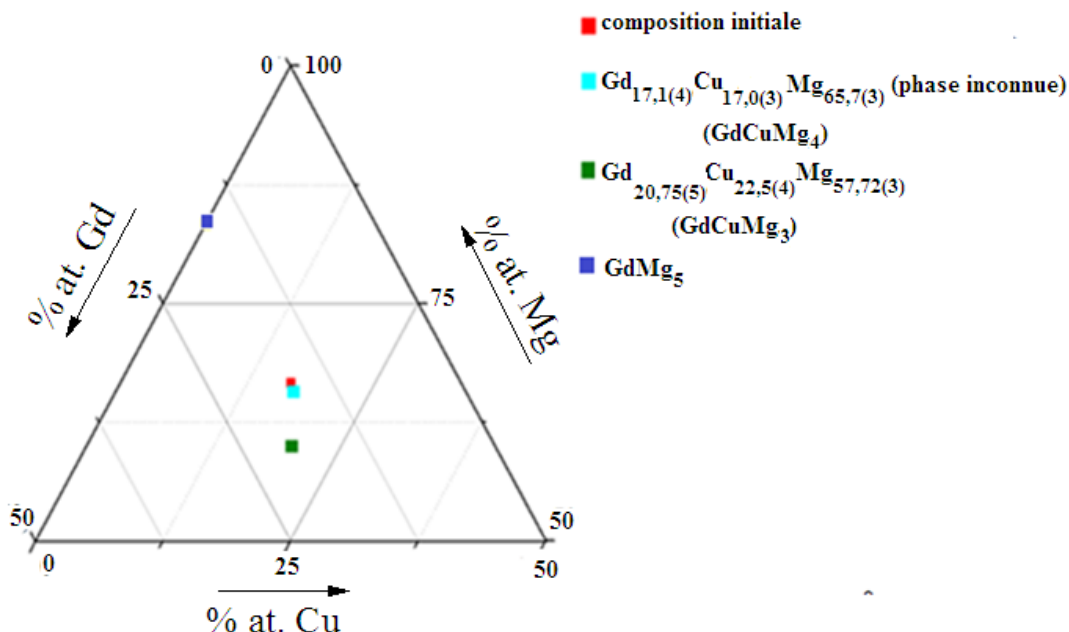


Figure II.48 : Diagramme ternaire de la composition  $\text{GdCuMg}_4$  recuit à  $700^\circ\text{C}$  / 7 jours jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  (refroidissement  $3^\circ\text{C} / \text{h}$ ).

#### II.4.3.1 Conclusion partielle

Cette étude nous a permis de mettre en évidence une nouvelle phase ternaire de composition approximative  $\text{GdCuMg}_4$  non référencée. Malgré un travail important, il ne nous a pas été possible d'obtenir le produit monphasé. Dans tous les cas, un mélange de plusieurs phases est observé par analyse par microsonde de Castaing. Toutefois, le recuit à  $700^\circ\text{C}$  pendant une semaine suivi d'un refroidissement lent de  $6^\circ\text{C} / \text{h}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  conduit à l'obtention de la phase de composition  $\text{GdCuMg}_4$  de façon très majoritaire.

#### II.5 Conclusion générale

L'étude préliminaire de la composition hypothétique  $1\text{Gd} + 1\text{Cu} + 8\text{Mg}$  nous a permis de démontrer que cette phase n'existe pas. Toutefois, cette étude nous a permis de mettre en évidence deux nouvelles phases ternaires non référencées :  $\text{GdCuMg}_4$  et  $\text{GdCuMg}_{12}$ .

Un recuit à  $700^\circ\text{C}$  pendant une semaine suivi d'un refroidissement lent de  $6^\circ\text{C} / \text{h}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  semble être le meilleur protocole thermique pour obtenir une pureté optimale. En effet, il conduit à l'obtention soit d'un échantillon quasiment pur (cas de  $\text{GdCuMg}_{12}$ ) soit

du composé de manière majoritaire (cas de  $\text{GdCuMg}_4$ ). L'optimisation du traitement thermique a permis d'améliorer la qualité des cristaux des échantillons préparés.

Ainsi, on a pu montrer que  $\text{GdCuMg}_{12}$  cristallise avec une symétrie quadratique et dans le groupe d'espace  $P4/m$ . Les paramètres de maille sont :  $a = 9,9721(8) \text{ \AA}$  et  $c = 7,7757(6) \text{ \AA}$  (données monocristal).

Pour ces deux nouvelles phases, les études par diffraction des rayons X vont être poursuivies afin de déterminer leur structure. Pour cela il sera sans doute nécessaire de tester de nombreux cristaux avant de trouver les bons candidats. On essaiera également d'autres traitements thermiques afin d'améliorer, notamment pour la phase  $\text{GdCuMg}_4$ , la qualité de nos échantillons.

***REFERENCES***  
***BIBLIOGRAPHIQUES***

- [1] Inoue A.; Kawamura Y.; Matsushita M.; Hayashi K.; Koike, *Journal of Materials Research*, **16** (2001) 1894.
- [2] Abe E., Kawamura Y., Hayashi K.; Inoue, A.; *Acta Materialia*, **50** (2002), 3845.
- [3] Egusa D., Abe E.; *Acta Materialia*, **60** (2012) 166.
- [4] Solokha P., De Negri S., Pavlyuk V., Saccone A., Marciniak B.; *Journal of Solid State Chemistry*, **180** (2007) 3066-3075.
- [5] DeNegri S., Giovanninin M., Saccone A.; *Journal of Alloys and Compounds*, **427** (2007) 134.
- [6] Solokha P., De Negri S., Pavlyuk V., Saccone A., Marciniak B.; *Journal of Solid State Chemistry*, **180** (2007) 3066.
- [7] De Negri S., Solokha P., Saccone A., Pavlyuk V.; *Intermetallics*, **7** (2009) 614.
- [8] Couillaud S., Gaudin E., Bobet J.L.; *Intermetallics*, **19** (2011) 33.
- [9] Thèse de Samuel COUILLAUD N° 4288 : "Synthèse, structure, propriétés physiques et réactivité vis-à-vis de l'hydrogène de nouveaux composés ternaires à base de magnésium", Université\_Bordeaux 1, (2011).
- [10] Zhou H., Zhang S., Yao Q. and Li W.; *Journal of Alloys and Compounds*, **429** (2007) 116-118.
- [11] Guénée L., Favre-Nicolin V., Yvon K.; *Journal of Alloys and Compounds*, **348** (2002) 129-137.
- [12] Kadir K., Sakai T. and Uehara I.; *Journal of Alloys and Compounds*, **257** (1997) 115-121.
- [13] Hoffman R.D., Fugmann A., Rodewald U.Ch., Pöttgen R.; *Zeitschrift Fur Anorganische und Allgemeine Chemie*, **626** (2000) 1733-1738.
- [14] Solokha P., Pavlyuk V., Saccone A., De Negri S., Prochwicz W., Marciniak B., Rozycka-Sokoowska E.; *Journal of Solid State Chemistry*, **179** (2006) 3073.
- [15] Mishra R., Hoffmann R.D., Pöttgen R.; *Zeitschrift für Naturforschung B*, **56b** (2001) 239.
- [16] Rizzi P., Satta M., Enzo S., Georgarakis K., Yavari A.R. and Baricco M.; *Physics, Conference Series*, **144** (2009) 12057.
- [17] Galera R.M., Murani A.P. and Pierre J.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **3** (1981) 317-322.
- [18] Soubeyroux J.L., Fruchart D., Mikou A., Pesat M. and Darriet B.; *Journal of Materials Research*, **19** (1984) 895-904

- [19] Rokhlin L.L., Kinshibalo V.V. and Abruquina N.P.; *Russian Metallurgy (Metally)*, **5** (1988) 119-121.
- [20] Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J., Winplot; *Materials Science Forum*, **378-381** (2001) 118-123.
- [21] Pearson W.B.; *Acta Crystallographica Section B*, **24** (January 1968) Part 1.
- [22] Braga M., Ferreira H., A.Siewenie J.J., Proffen J., Vogel T., Daemen S.C.; *Journal of Solid State Chemistry*, **183(1)** (2010) 10-19.
- [23] Fornasini M.L., Manfrinetti P., shneidner K.A.G., Jr.; *Acta Cristallographica Section C*, **42C** (1986) 138-141.
- [24] Manfrinetti P., schneidner G., Jr. K.A.; *Journal of the Less-Common Metals*, **123** (1986) 267-275.
- [25] Qiang Z.; *Science of Advanced Materials*, **(2012)**.

***CHAPITRE III :***  
***ETUDE DE LA NOUVELLE***  
***PHASE TERNAIRE NdNiMg<sub>5</sub>***

### ***III. Etude de la nouvelle phase ternaire NdNiMg<sub>5</sub>***

#### ***III.1 Introduction***

L'étude de la partie riche en Mg de diagrammes ternaires TR-MT-Mg (TR = Terre Rare et MT = Métal de Transition), comme cela a été montré dans le chapitre précédent, permet de découvrir de nouvelles phases. Cette démarche est notamment entreprise pour la recherche de nouveaux matériaux structuraux légers avec une bonne résistance à la corrosion. On pourra citer notamment l'étude des systèmes Mg-Zn-RE [1-3] et plus particulièrement, des alliages Mg-Zn-Y riches en Mg, pour lesquels des structures en couches avec des empilements qui présentent des ordres à longue distance (appelées LPSO pour Long Period Stacking Ordering) ont été clairement identifiées [2, 3]. Dans ces structures, on observe des blocks Mg présentant un empilement de type hexagonal compact qui alternent avec des couches dans lesquels on retrouve les atomes Zn et Y plus ou moins ordonnés. Ces couches intercalées jouent un rôle important dans l'amélioration des propriétés mécaniques de ces alliages [2, 3] comparativement à celles du magnésium pur (qui cristallise dans une structure hexagonale compacte). Des études ont également été effectuées dans les zones du diagramme ternaire riches en Mg pour trouver de nouveaux candidats pour le stockage solide d'hydrogène en raison de la légèreté et du faible coût du magnésium [4-9]. Ce dernier point a été développé dans les chapitres précédents.

On notera que d'un point de vue cristallographique, seules quelques phases riches en magnésium originales ont été référencées dans la littérature et généralement, elles présentent des désordres atomiques sur une ou plusieurs positions cristallographiques [5, 7, 9]. A notre connaissance, la phase ordonnée la plus riche connue avant ce travail était LaCuMg<sub>4</sub> [5].

Dans le cas de phases plus riches en magnésium comme LaCuMg<sub>8</sub> [7] et Gd<sub>13</sub>Ni<sub>9</sub>Mg<sub>78</sub> [9], on observe des structures présentant un désordre plus ou moins important. La structure de LaCuMg<sub>8</sub> est une variante fortement désordonnée de la structure type La<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub> et la phase Gd<sub>13</sub>Ni<sub>9</sub>Mg<sub>78</sub> [9] présente une structure complexe, pas encore déterminée, qui dérive d'un empilement *cfc* et qui semble être partiellement désordonnée. Le système Nd-Ni-Mg a été choisi notamment en raison des résultats prometteurs obtenus sur les propriétés de stockage d'hydrogène d'alliages amorphes synthétisés dans ce système [6].



### ***III. 2 Partie expérimentale***

Le monocristal qui a servi à déterminer la structure de la nouvelle phase NdNiMg<sub>5</sub> (référéncée également Nd<sub>15</sub>Ni<sub>15</sub>Mg<sub>70</sub> dans le chapitre II) a été tiré d'un échantillon préparé de la façon suivante : des morceaux des trois métaux (blocs de Nd : ZLX Tech, pureté > 99,9 %, barreau de Ni : StremChemicals, pureté > 99,9 %, et barreau de Mg : Alpha Aesar, pureté > 99,8 %) ont été pesés en respectant la stœchiométrie 15 Nd / 15 Ni / 70 Mg, puis placés dans un tube de tantale qui a été scellé sous une pression de 0,8 bar d'argon et enfin fondus dans un four à haute fréquence. L'ampoule de tantale a ensuite été placée dans un tube de quartz scellé sous vide et recuit à 973 K pendant 10 jours. La température a ensuite été abaissée jusqu'à 300 K à 6 K .h<sup>-1</sup>.

Les données de diffraction des rayons X ont été collectées à température ambiante avec un diffractomètre Enraf-Nonius Kappa CCD équipé d'une anticathode au molybdène ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Dans un premier temps plusieurs monocristaux ont été sélectionnés pour la qualité de leur faciès à l'aide d'un microscope optique. Pour chacun d'entre eux une mesure rapide d'une centaine de taches de diffraction à la volée a permis de sélectionner, à partir de la qualité des clichés de diffraction, le meilleur candidat pour une collecte complète des données nécessaires à la détermination structurale. Une correction analytique de type gaussienne de l'absorption a été utilisée. Il a été nécessaire pour cela de déterminer l'indexation et la dimension des faces du cristal à l'aide de la caméra installée sur le diffractomètre. L'analyse des données a permis de remonter au groupe d'espace Cmc<sub>2</sub>m ainsi qu'aux paramètres de maille  $a = 4,4799(2)$ ,  $b = 9,9827(3)$  et  $c = 13,7854(10) \text{ \AA}$ . Au total 2181 réflexions ont été mesurées jusqu'à  $\theta = 30^\circ$ . Les différents traitements de données ont été faits avec le logiciel JANA2006 [10]. Les positions atomiques ont été localisées en utilisant le programme SUPERFLIP [11]. A la fin de l'affinement avec 516 réflexions indépendantes et 26 paramètres affinés, les facteurs de reliabilité  $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] / R_w(F^2)$  étaient égaux à 0,021 / 0,056 et S à 1,34 pour une densité électronique résiduelle comprise dans l'intervalle  $[- 0,95, + 0,63] \text{ e.\AA}^{-3}$ . L'ensemble des informations sur la collecte, le traitement des données et l'affinement est donné dans le tableau III.1.

**Tableau III.1 : Détails sur l'enregistrement et le traitement des données de diffraction des rayons X, résultats de l'affinement pour NdNiMg<sub>5</sub>.**

<b>Données physiques et cristallographiques</b>	
Formule chimique / $M_r$ (g. mol <sup>-1</sup> )	NdNiMg <sub>5</sub> / 324,5
Groupe d'espace	<i>Cmcm</i>
Température (K)	293
$a/b/c$ (Å)	4,4799(2) / 9,9827(3) / 13,7854(10)
$V$ (Å <sup>3</sup> ) / $Z$ / $D_x$ (Mg m <sup>-3</sup> )	616,50 (6) / 4 / 3,495
Dimensions du cristal (mm)	0,10 × 0,04 × 0,04
<b>Collecte des données</b>	
Diffractomètre	Nonius CCD
Radiation	Tube RX, $\lambda = 0,71073$ Å
Correction d'absorption	Gaussienne (Jana2006 [11])
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> ) / $T_{\min}$ / $T_{\max}$	11,74 / 0,576 / 0,726
Nb. de réflexions mesurées	2181
Nb. de réflexions indépendantes	516
Nb. de réflexions observées [ $I > 2\sigma(I)$ ]	471
$R_{\text{int}}$	0,047
Valeurs de $\Theta$ (°)	$\Theta_{\min} = 5,0$ / $\Theta_{\max} = 30,0$
<b>Affinement</b>	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] / wR(F^2) / S$	0,021 / 0,056 / 1,34
Nb. de réflexions	516
Nb. de paramètres	26
Schéma de pondération	$w = 1 / (\sigma^2(I) + 0,0009I^2)$
$\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$ (e.Å <sup>-3</sup> )	0,63 / -0,95

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été faites avec un susceptomètre SQUID Quantum Design sur un petit bloc de 40,0 mg. Les mesures ont été effectuées sous un champ magnétique  $\mu_0 H = 0,05$  T.

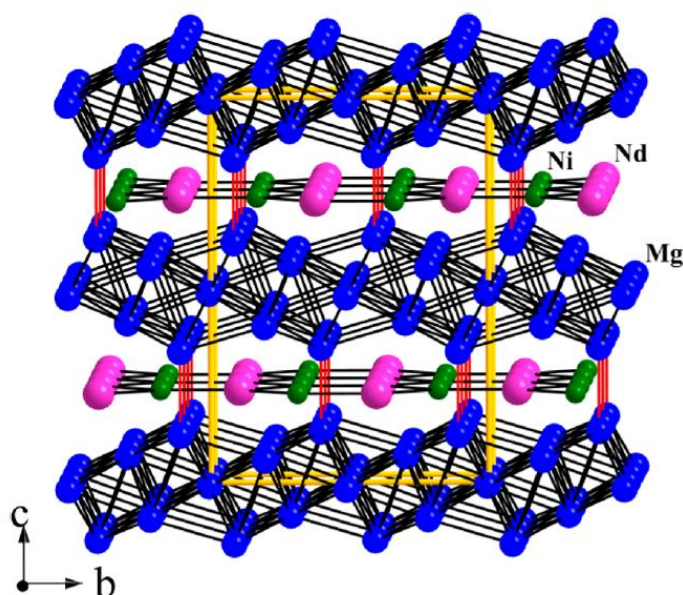
### **III.3 Etude structurale**

Les positions atomiques ainsi que les paramètres de déplacement atomique équivalents obtenus à la fin de l'affinement structural sont donnés dans le tableau III.2.

**Tableau III.2 : Positions atomiques (Wyck : positions de Wyckoff,  $x$ ,  $y$  et  $z$  : coordonnées fractionnaires) et paramètres de déplacement atomique équivalents ( $U_{eq}$ ) pour NdNiMg<sub>5</sub>.**

Position	Wyck.	$x$	$y$	$z$	$U_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
Nd1	4c	1/2	0,10948(3)	1/4	0,01168(11)
Ni1	4c	0	0,32540(8)	1/4	0,0153(2)
Mg1	8f	1/2	0,40310(14)	0,14140(12)	0,0137(4)
Mg2	8f	0	0,20670(13)	0,07662(11)	0,0140(4)
Mg3	4b	1/2	0	0	0,0165(6)

La structure de NdNiMg<sub>5</sub> est construite à partir de couches infinies d'atomes de magnésium qui forment des blocs empilés selon l'axe  $c$  (Figure III.1). Ces blocs sont séparés par des couches NiNd et reliés par des liaisons Mg-Mg courtes (2,994(2) Å, voir tableau III.3). Les blocs de Mg sont constitués d'un réseau très dense d'atomes de Mg avec des distances Mg-Mg allant de 3,108 à 3,223 Å. Ces distances sont proches de la distance Mg-Mg moyenne de 3,203 Å dans le Mg métallique [12]. La connectivité des tétraèdres [Mg<sub>4</sub>] et des octaèdres [Mg<sub>6</sub>] correspond à celle observée dans une structure cubique à faces centrées classique. Les octaèdres [Mg<sub>6</sub>] partagent des faces avec les tétraèdres [Mg<sub>4</sub>], et ces derniers forment des chaînes doubles à arêtes partagées (Figure III.2a). Les distances moyennes entre le centre des sites interstitiels T<sub>d</sub> ou O<sub>h</sub> et les atomes voisins de Mg sont égales respectivement à 1,94 et 2,24 Å. Ces valeurs sont très proches de celles attendues pour un empilement  $cfc$ , soit  $\sqrt{1,5} r_{Mg}$  et  $\sqrt{2} r_{Mg}$  avec  $r_{Mg} = 1,60$  Å.



**Figure III.1 : Vue selon l'axe (a) de la structure de NdNiMg<sub>5</sub>. Les liaisons Mg-Mg et Ni-Nd sont dessinées. La liaison Mg-Mg la plus courte est tracée en rouge.**

Après cette discussion, on peut conclure que dans les blocs de magnésium, les atomes Mg forment un réseau métallique compact de type *cfc*. Les atomes de Ni et Nd forment un réseau de type graphite (Figure III.2b). Deux distances Ni-Nd différentes sont observées. La plus grande, égale à 3,109 Å, est proche de la somme des rayons métalliques  $r_{\text{Nd}} + r_{\text{Ni}} = 1,82 + 1,25 = 3,07$  Å [13], tandis que la plus courte, égale à 2,836 Å, est proche de la somme des rayons covalents  $r_{\text{Nd}} + r_{\text{Ni}} = 1,64 + 1,15 = 2,79$  Å [14]. Le caractère covalent de la liaison Nd-Ni qui était attendu à cause du caractère bidimensionnel du réseau Nd-Ni est donc confirmé par l'analyse des distances.

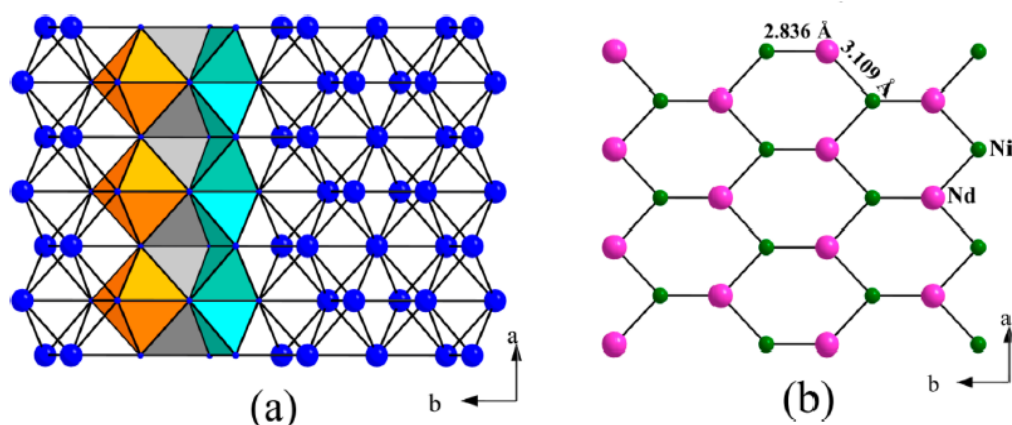


Figure III.2 : (a) Vue d'un bloc de Mg avec certains octaèdres dessinés en orange et tétraèdres en gris ou en bleu. (b). Vue des couches NiNd selon l'axe c.

Les atomes de Ni sont entourés par six atomes de Mg (Figure III.3) avec des distances Ni-Mg allant de 2,668 à 2,804 Å, légèrement plus courtes que la somme des rayons covalents (*i.e.* 2,75 Å) et des rayons métalliques (*i.e.* 2,85 Å). La distance Mg-Ni est comparable à la distance moyenne de 2,68 Å observée dans  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  [15]. En considérant la distance maximale Nd-Mg égale à 3,4 Å, (*i.e.* somme des rayons métalliques), il y a 10 atomes de Mg dans la sphère de coordination du Nd (Figure III.3).

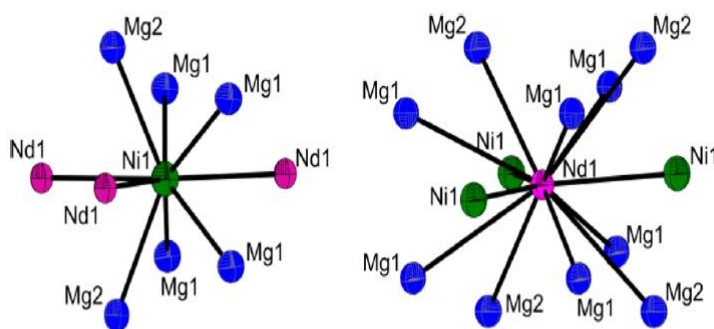


Figure III.3 : Environnement des positions Ni1 et Nd1. Les ellipsoïdes d'agitation thermique correspondent à une probabilité de présence de 90 %.

La distance Nd-Mg la plus courte qui est égale à 3,292 Å (position Mg1) est proche de la distance la plus courte observée dans NdMg<sub>3</sub> [16]. Si des couches de type graphitique ont déjà été observées dans d'autres structures, comme par exemple dans le type ZrBeSi [17], la particularité de la structure de NdNiMg<sub>5</sub> est le fait que l'on retrouve la terre-rare magnétique dans ces plans hexagonaux.

*Tableau III.3 : Distances interatomiques en Å dans NdNiMg<sub>5</sub>.*

Nd1	Ni1	2,8359(9) ×1	Mg2	Ni1	2,6680(14) ×1
	Ni1	3,1086(6) ×2		Mg1	3,1079(11) ×2
	Mg1	3,2913(11) ×2		Mg3	3,1125(11) ×1
	Mg1	3,3916(9) ×4		Mg1	3,1597(15) ×1
	Mg2	3,4166(10) ×4		Mg2	3,1976(14) ×2
Ni1	Mg2	2,6680(14) ×2	Mg3	Mg1	3,1989(19) ×1
	Mg1	2,8036(8) ×4		Mg3	3,2234(8) ×2
	Nd1	2,8359(9) ×1		Nd1	3,4166(10) ×2
	Nd1	3,1086(6) ×2		Mg2	3,1125(11) ×2
				Mg1	3,1229(9) ×4
Mg1	Ni1	2,8036(8) ×2	Mg2	Mg2	3,2234(8) ×4
	Mg1	2,994(2) ×1			
	Mg2	3,1079(11) ×2			
	Mg3	3,1229(9) ×2			
	Mg2	3,1597(15) ×1			

La distance entre deux couches [NiNd] consécutives est égale à 6,893 Å (*i.e.*,  $c / 2$ ). On peut également remarquer que, malgré le caractère plutôt lamellaire de cette structure, une densité relativement élevée de 3,50 g.cm<sup>-3</sup> est observée. Cela peut s'expliquer par la forte compacité des blocs de magnésium, qui sont reliés entre eux par des liaisons Mg-Mg courtes et entre lesquelles on retrouve les plans NiNd de type graphitique.

Comme cela a déjà été brièvement abordé dans l'introduction, seulement quelques composés ternaires riches en Mg présentant une structure ordonnée sont reportés dans la littérature. Le composé NdNiMg<sub>5</sub> est, à notre connaissance, le plus riche en Mg. En effet les structures des phases plus riches en Mg sont désordonnées et dérivent de celles des composés binaires correspondants comme dans le cas des composés LaCuMg<sub>8</sub> [7] ou LaAg<sub>1,44</sub>Mg<sub>10,56</sub> [18]. Le composé LaCuMg<sub>8</sub> cristallise avec la structure type La<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub>, et sa formule peut être réécrite (La<sub>1,74</sub>Cu<sub>0,25</sub>) (Mg<sub>15,73</sub>Cu<sub>1,28</sub>) ce qui correspond en fait à la formule générale

$(\text{La}_{1-x}\text{Cu}_x)_2(\text{Mg}_{1-y}\text{Cu}_y)_{17}$  qui dérive de celle du composé binaire. Cette relation structurale étroite peut expliquer la similitude de ses propriétés d'absorption d'hydrogène avec celles de  $\text{La}_2\text{Mg}_{17}$  [8]. La structure du composé  $\text{LaAg}_{1,44}\text{Mg}_{10,56}$  est fortement apparentée au type structural  $\text{ThMn}_{12}$  [19] avec un mélange Mg/Ag sur certaines positions cristallographiques. Les structures des phases LPSO [2, 3] sont des variantes de la structure hexagonale compact (*hc*) du magnésium métallique dans lesquelles on observe des empilements de couches présentant un ordre à longue distance (LPSO : Long Period Stacking Ordering). Dans la séquence d'empilement, entre les blocs de Mg *hc*, des blocs *cfc* sont observés dans lesquels on retrouve les atomes TR et Zn. Le degré de désordre à l'intérieur de ces derniers blocs est fortement dépendant de la stœchiométrie globale [3].

### III.4 Mesure magnétique

Comme cela est montré dans la figure III.4, l'évolution de la susceptibilité magnétique réciproque  $\chi_m^{-1}$  en fonction de la température suit une loi de Curie-Weiss au-dessus de 130 K, avec une température de Curie-Weiss négative,  $\theta_p = -15,9$  K, ce qui indique l'existence d'interactions principalement antiferromagnétiques [20].

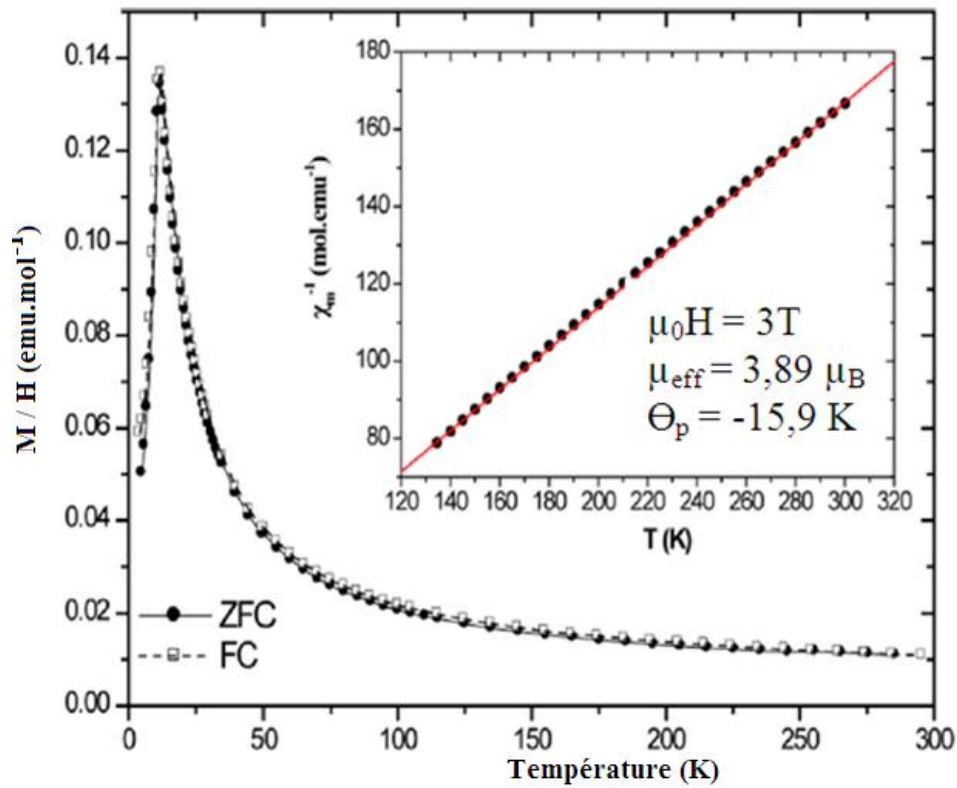


Figure III.4 : Evolution de l'aimantation  $M$  en fonction de la température mesurée sous un champ magnétique appliqué  $\mu_0 H = 0,05$  T. Les mesures ont été faites après refroidissement sous champ nul (ZFC) ou sous un champ de 0,05 T (FC). Dans l'encart la susceptibilité réciproque mesurée sous un champ magnétique appliqué  $\mu_0 H = 3$  T est représentée ainsi que la droite issue de la modélisation faite à partir de la loi de Curie-Weiss (ligne rouge).

La valeur expérimentale du moment magnétique effectif  $\mu_{\text{eff}}$  est égale à 3,89(1)  $\mu_B$ . On s'attend à ce que la principale contribution au magnétisme provienne de la terre-rare. Pour cette dernière, les électrons 5d et 6s sont délocalisés et donc le magnétisme provient des électrons 4f localisés. Le moment magnétique effectif théorique attendue pour Nd est donc  $\mu_{\text{eff}}^{\text{th}} = g_J[J(J + 1)]^{1/2} = 3,62 \mu_B$  (configuration électronique 4f<sup>3</sup> avec  $S = 3/2$ ,  $L = 6$ ,  $J = 9/2$  et  $g_J = 8/11$ ). La valeur expérimentale est légèrement plus élevée que la valeur théorique calculée, ce qui peut être attribué à (i) une contribution magnétique apportée par les atomes de nickel dû au fait que leurs bandes 3d ne seraient pas complètement remplies, (ii) une contribution des électrons de conduction, et (iii) la présence d'une phase secondaire. Des mesures de diffraction des neutrons sont prévues pour répondre à cette question. Les mesures d'aimantation représentées sur la figure III.4 ont été faites alors que l'échantillon était chauffé. Dans une première étape, l'échantillon a été préalablement refroidi sans appliquer de champ magnétique (ZFC : Zero Field Cooled), et dans une deuxième étape, en appliquant un champ magnétique de 0,05 T (FC : Field Cooled). Pour ces deux modes de refroidissement on obtient les mêmes résultats, les deux courbes M/H en fonction de la température se superposent (Figure III.4). L'aimantation passe brusquement par un maximum ce qui confirme l'existence d'un ordre antiferromagnétique. La température de Néel qui correspond à la température à laquelle l'aimantation est maximale est  $T_N = 12$  K. D'autres caractérisations physiques de cette nouvelle phase sont envisagées: aimantation en fonction du champ, chaleur spécifique, propriétés de transport et mesures des propriétés mécaniques (une première évaluation de ces propriétés mécaniques est proposée dans la suite du manuscrit).

### ***III.5 Mécanisme d'hydruration et propriétés mécaniques du composé NdNiMg<sub>5</sub>***

L'hydrogène est un des moyens envisageables pour réduire les émissions des gaz à effet de serre (voir chapitre I). A ce jour, le magnésium est un bon candidat pour le stockage d'hydrogène (*i.e.* 7,6 % massique de stockage) [2]. Les principaux inconvénients sont la faible cinétique et la température élevée de réaction vis à vis de l'hydrogène. Le broyage mécanique du magnésium avec divers additifs [21, 24] permet d'améliorer d'une façon significative la cinétique de réaction. Toutefois, afin de modifier les propriétés thermodynamiques, il est nécessaire de modifier les liaisons chimiques Mg-Mg. Dans ce contexte, les hydrures métalliques TR-MT-Mg apparaissent comme une solution potentiellement prometteuse [25-27].

Au cours de la dernière décennie, l'absorption de l'hydrogène par certains composés  $TR_xMT_yMg_z$  a été étudiée : les composés  $NdNi_4Mg$  et  $LaNi_4Mg$  absorbent presque 1 wt. % (*i.e.* 4 H/u.f.) [28-29],  $GdNi_4Mg$  et  $YNi_4Mg$  absorbent environ 0,6 et 1,05 wt. % respectivement [29-30], le composé  $LaNiMg_2$  absorbe de façon irréversible 2,8 wt. % pour former l'hydrure  $LaNiMg_2H_7$  [27], l'hydrure  $LaNi_9Mg_2H_{2,3}$  se forme à température ambiante et sous 30 bars d'hydrogène [31], une capacité massique réversible d'environ 3 % à 330°C sous 30 bars est obtenue pour  $LaCuMg_8$  [7] et  $Gd_{13}Ni_{9,5}Mg_{77,5}$  [32]... De plus, les alliages riches en magnésium peuvent avoir des propriétés mécaniques intéressantes [29-33]. Dans cette partie, nous allons étudier le comportement sous hydrogène du composé ternaire  $NdNiMg_5$  ainsi que quelques propriétés mécaniques.

### ***III.5.1 Partie Expérimentale***

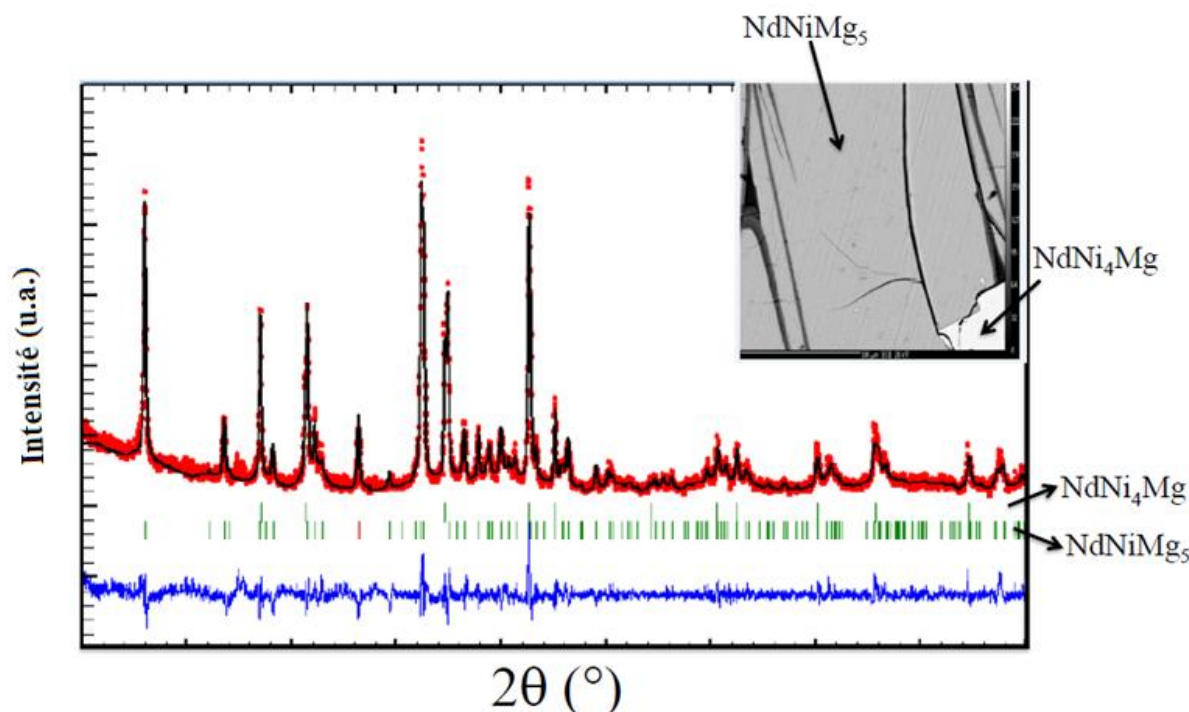
Les poudres de  $NdNiMg_5$  ont été analysées par microscopie électronique à balayage (MEB) de type Vega TESCAN (10 kV). Les tailles des particules ont été mesurées dans l'éthanol à l'aide d'un granulomètre de type Malvern Mastersizer (hydro 2000S). L'échantillon (environ 20 mg) a été dispersée dans l'éthanol en utilisant un dispositif à ultrasons (47 kHz, 125 W, 30 minutes). Les essais de nano-indentation ont été effectués en utilisant un nano-indenteur type NT600 fabriqué par Micro Materials Limited (Wrexham, Grande Bretagne). Le pénétrateur utilisé est une pyramide triangulaire type Berkovitch. Le nano-indenteur a une résolution de charge de 0,1 nN et une résolution de déplacement de 0,01 nm. Les courbes charge-déplacement de pénétration de l'indenteur peuvent être analysées pour calculer la dureté (H) et le module d'élasticité (E). Le taux de chargement est de 5 nN/s et la charge maximale est de 500 nN. Dix mesures de nano-indentation ont été réalisées pour chaque échantillon testé. La distance minimum entre les mesures d'indentation adjacentes a été fixée à 100  $\mu m$  pour éviter l'interférence possible entre deux entailles. La dureté H et le module réduit  $E_R$  ont été extraits en utilisant les analyses Oliver et Pharr [34]. Les propriétés de sorption ont été étudiés en utilisant un appareil volumétrique automatique de type Sievert (HERA : Hydrogen Storage System) [35].

### ***III.5.2 Mécanisme d'hydruration du composé $NdNiMg_5$***

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre de l'échantillon est présenté en figure 5. Deux phases ternaires existent : la phase principale de formule  $NdNiMg_5$  et une phase secondaire de formule  $NdNi_4Mg$ . La quantité relative de chaque phase déterminée à



l'aide d'affinement de type Rietveld montre que la quantité de la phase secondaire est inférieure à 5 %, ce qui est en bon accord avec l'observation EPMA présenté dans l'encart de la figure III.5.



**Figure III.5 : Affinement Rietveld du diffractogramme de rayons X sur poudre : mise en évidence des phases  $\text{NdNiMg}_5$  et  $\text{NdNi}_4\text{Mg}$ . L'encart présente le résultat de l'analyse microsonde.**

L'échantillon a été exposé à 10 bars d'hydrogène à des températures allant de l'ambiante à 300°C. Les essais de désorption seront toujours conduit sous 0,2 bar [36].

Avant la première absorption, l'échantillon (environ 60 mg) a été chauffé à 200°C sous vide dynamique pendant 2 heures. Ensuite, l'échantillon a été refroidi jusqu'à l'ambiante et l'hydrogène a été introduit jusqu'à une pression de 10 bars. Au départ, l'absorption ne se produit pas, alors nous avons chauffé de nouveau à 200°C sous vide pendant une heure. L'échantillon a ensuite été exposé à l'hydrogène sous une pression constante de 10 bars.

De nouveau, aucune absorption ne peut être mesurée à l'ambiante. Une température de 50°C a été nécessaire pour observer une très faible absorption, qui est directement associée à l'absorption de l'hydrogène par la phase secondaire  $\text{NdNi}_4\text{Mg}$ . Il a été montré par Guénée *et al.* [28] que ce composé absorbe environ 1 wt. % d'hydrogène au voisinage de la température ambiante. La petite quantité d'hydrogène absorbée confirme la faible quantité de la phase secondaire dans l'échantillon. Pour obtenir une absorption plus importante, il est nécessaire d'atteindre une température de l'ordre de 300°C. En fait, il est possible d'observer une absorption à partir d'une température de 290°C mais l'absorption est lente. A 330°C,

l'absorption est complète (il faut toutefois maintenir la température pendant au moins 5 heures). Cette faible cinétique a déjà été observée pour le composé  $\text{LaCuMg}_8$  [7]. Le composé ternaire  $\text{NdNiMg}_5$  absorbe environ 3,2 wt. % d'hydrogène. L'échantillon a ensuite été placé sous vide pendant 1 heure à  $330^\circ\text{C}$ . A nouveau et en moins de 5 minutes, l'échantillon peut absorber l'hydrogène. Les cycles ultérieurs ont montré un comportement similaire. Le taux d'hydrogène absorbé en fonction du temps à différentes températures est présenté en figure III.6. La capacité de stockage d'hydrogène réversible maximale est légèrement inférieure à 3 wt. % (*i.e.* 2,8 wt. %). L'absorption à  $200^\circ\text{C}$  est relativement rapide par rapport à celle à  $100^\circ\text{C}$ . A  $100^\circ\text{C}$ , environ 60 % de la capacité de stockage maximale est atteinte en 30 minutes. Le modèle d'Avrami - Erofeev [37-38] a été utilisé pour exploiter ces courbes. A titre d'exemple, le résultat du lissage obtenu en utilisant ce modèle est représenté dans l'encart de la figure III.6 pour les données expérimentales correspondantes à la deuxième absorption à  $300^\circ\text{C}$ .

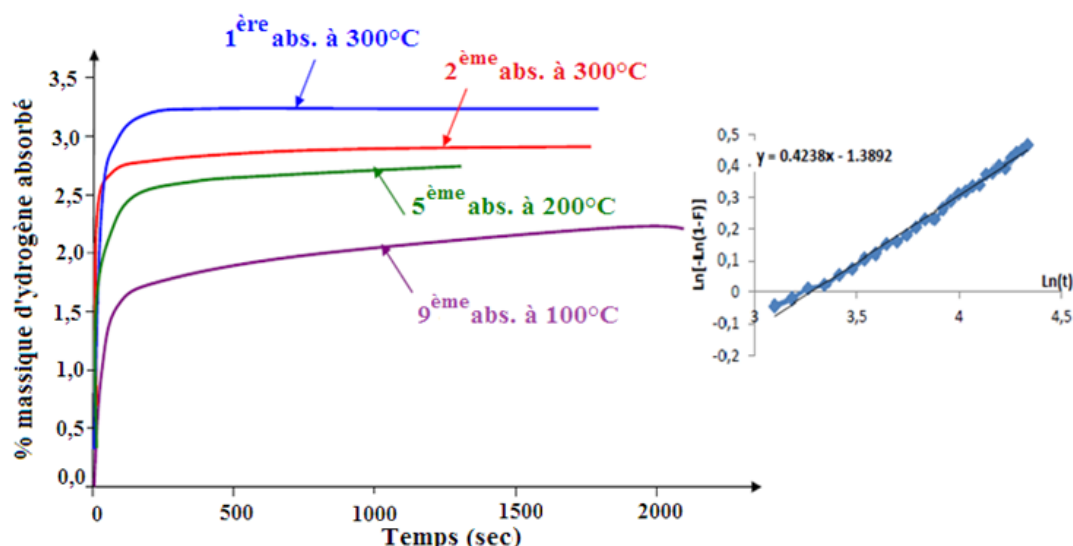


Figure III.6 : Taux d'absorption d'hydrogène (à gauche) en fonction du temps à différentes températures pour le composé  $\text{NdNiMg}_5$ . La première absorption correspond au processus d'activation. Evolution des valeurs  $\ln(-\ln(1-F))$  en fonction de  $\ln(t)$  pour les cinétiques d'absorption à  $250^\circ\text{C}$  (à droite) (*i.e.* utilisation du modèle d'Avrami-Erofeev).

L'utilisation du modèle Avrami-Erofeev permet de déterminer l'ordre et la constante de la réaction. L'équation est la suivante :

$$F = 1 - \exp(-kt^n) \quad (\text{III.1})$$

où  $F$  est la fraction d'hydrogène absorbée ou désorbée,  $k$  la constante de la réaction et  $n$  une constante liée au mécanisme de sorption (quelques fois assimilé à l'ordre de la réaction).

L'équation précédente peut être réécrite ainsi :

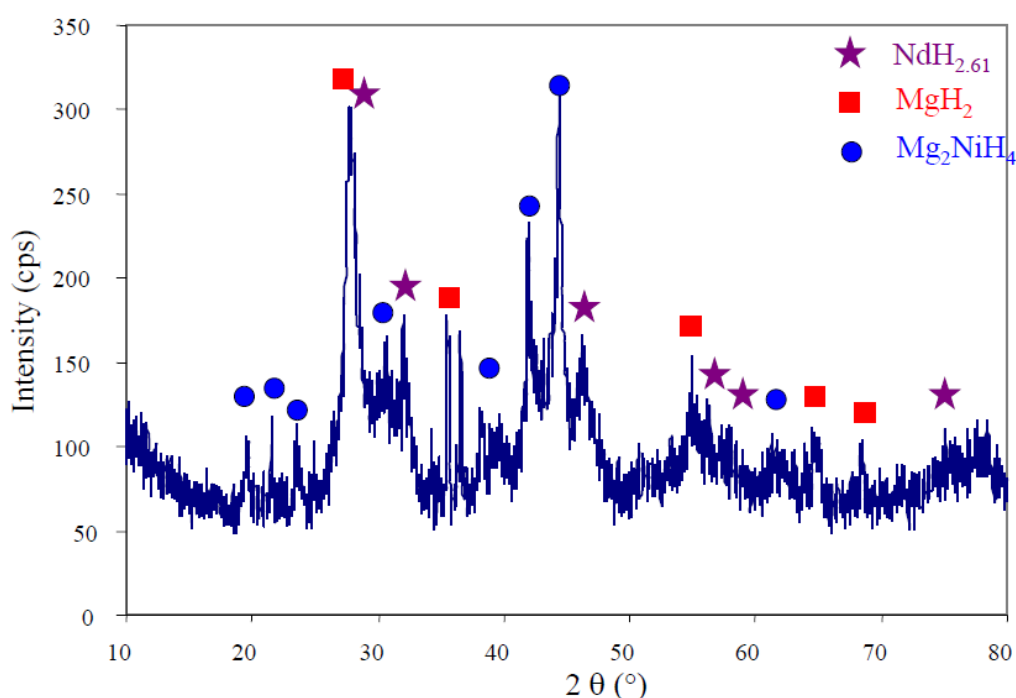
$$\ln(-\ln(1-F)) = \ln k + n \ln t \quad (\text{III.2})$$

Ainsi, la droite  $\text{Ln} (-\ln (1 - F)) = f(t)$  permet d'accéder à  $k$  (ordonnée à l'origine) et  $n$  ('ordre' de la réaction). Ensuite, une simple loi d'Arrhenius ( $\text{Ln } k = f(1/T)$ ) permet de calculer l'énergie d'activation.

Toutefois, avant de présenter les valeurs d'énergie d'activation obtenue, il nous fallait mieux comprendre le comportement du matériau. Pour cela, la poudre a été examinée par diffraction des rayons X après l'absorption d'hydrogène (Figure III.7). Il apparaît que le composé  $\text{NdNiMg}_5$  se décompose lors de la première absorption en 3 hydrures :  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  et  $\text{NdH}_{2,6}$ . Par conséquent, la réaction ayant lieu au cours de la première absorption est :



L'obtention de ce mélange de trois phases est désignée comme étape d'activation. Les quantités relatives de chaque phase déterminées à partir d'une analyse du diffractogramme complet (avec le logiciel Eva) sont de 48, 30 et 22 % pour  $\text{NdH}_{2,6}$ ,  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ , et  $\text{MgH}_2$ , respectivement. Ce résultat est en bon accord avec la théorie (*i.e.* 43,5; 33 et 23,5 wt. %). Selon la réaction III.1, la capacité théorique est de 3,88 %. Expérimentalement, nous n'avons obtenu que 3,2 %. Cette différence est attribuable à : (i) une oxydation partielle des poudres et (ii) la présence de la phase secondaire  $\text{NdNi}_4\text{Mg}$ . Dans ce qui suit, le mélange des 3 hydrures sera appelé "NdNiMg<sub>5</sub> activé".



**Figure III.7 : Diffractogramme de rayons X de "NdNiMg<sub>5</sub> activé " après 3 cycles d'absorption d'hydrogène : mise en évidence d'un mélange de 3 hydrures.**

Compte tenu du fait que les deux hydrures  $\text{MgH}_2$  et  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  peuvent désorber l'hydrogène, la désorption a été effectuée à différentes températures allant de 255 à 330°C (Figure III.8). A des températures inférieures à 250°C, aucune désorption n'a été observée, ce qui est en bon accord avec les comportements des deux phases  $\text{MgH}_2$  [20] et  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  [39]. En ce qui concerne l'absorption, il n'était pas possible de détecter deux pentes différentes (une pour le magnésium et l'autre pour la phase  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ) sur les courbes. Néanmoins, l'absorption et la désorption de deux phases (*i.e.* Mg et  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ) se produisant dans les mêmes conditions de température et de pression cela peut facilement entraîner une superposition des deux phénomènes. À 330°C, la désorption complète est obtenue en quelques secondes. La diminution de la température à 300°C a augmenté le temps nécessaire à la désorption complète à environ 50 secondes. Une désorption complète est également observée à 280°C et 260°C avec des temps nécessaires de 5 et plus de 10 minutes, respectivement. La température la plus basse à laquelle la désorption complète a été observée est de 255°C (plus de 2 heures pour que la désorption soit complète). Comme pour l'absorption, le modèle Avrami-Erofeev a été appliqué (*i.e.* encart Figure III.8).

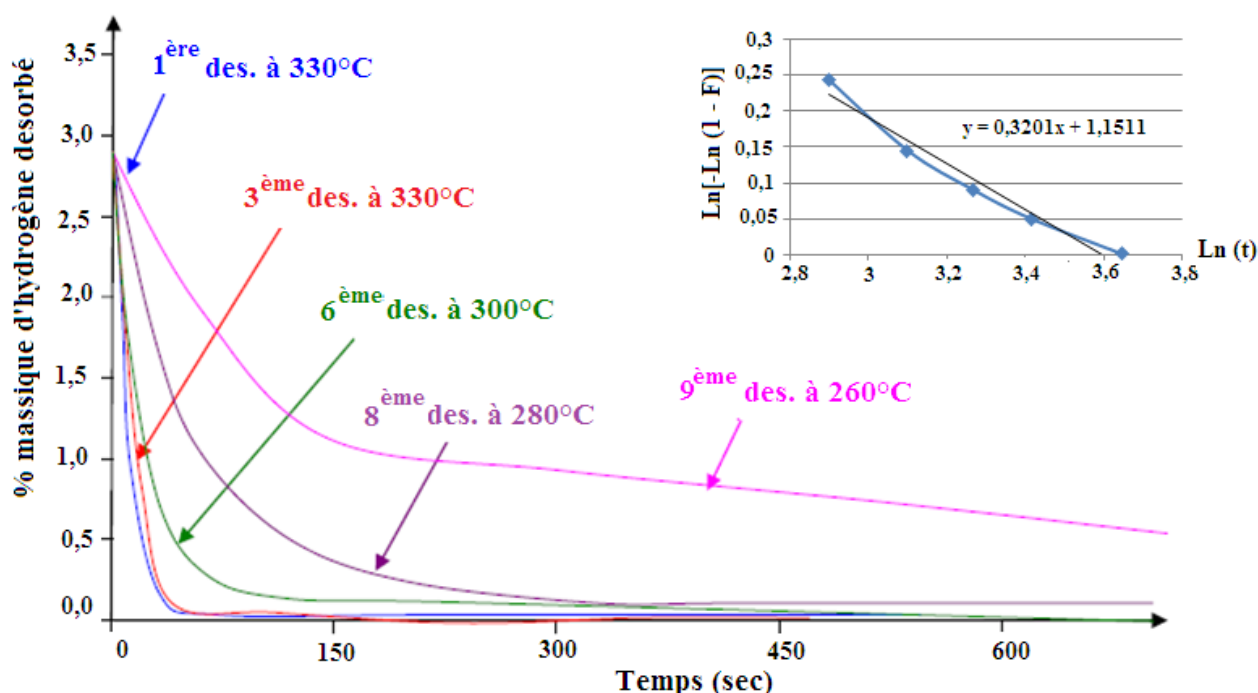


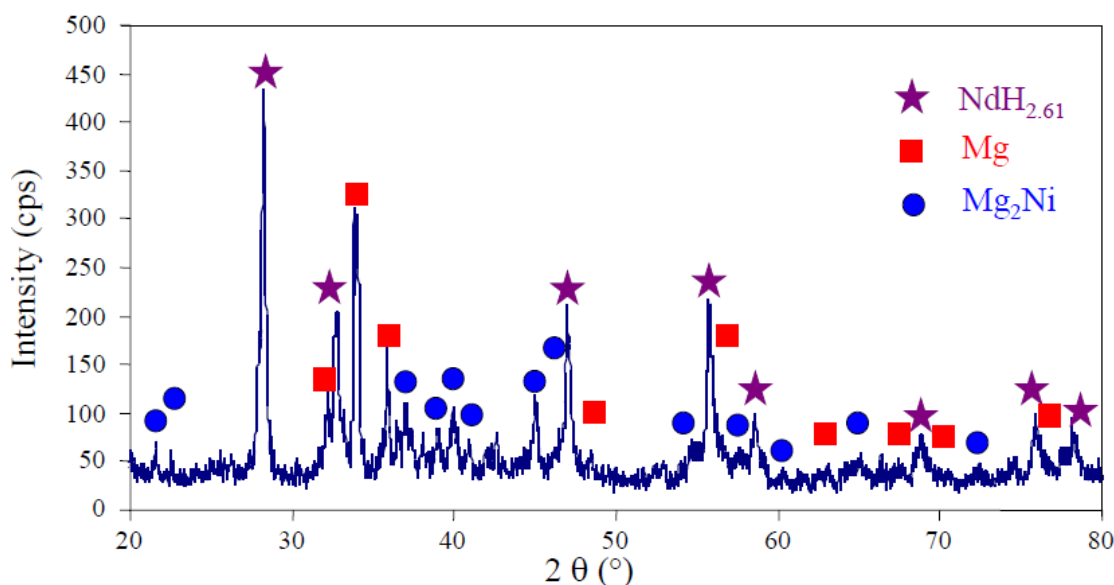
Figure III.8 : Cinétiques de désorption de "NdNiMg<sub>5</sub> activé" en fonction du temps à différentes températures (à gauche). Evolution des valeurs  $\ln(-\ln(1-F))$  en fonction de  $\ln(t)$  pour les cinétiques de désorption à 300°C (à droite).

Les énergies d'activation calculées pour l'absorption et la désorption sont de 14(3) et 110(9) kJ / mol  $\text{H}_2$  respectivement. La très faible énergie d'activation pour l'absorption est en

bon accord avec les données publiées dans la littérature [40-42]. Il est évident que l'absorption n'est pas le processus limitant et que la cinétique est assez rapide pour  $\text{MgH}_2$  (et/ou pour  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ ). Pour la désorption, la valeur est presque deux fois supérieure au meilleur résultat obtenu pour  $\text{MgH}_2$  broyé mécaniquement [40-42]. L'énergie d'activation élevée peut s'expliquer par le fait que : (i) aucun élément catalytique n'est présent dans le mélange et (ii) le processus consiste uniquement en un "broyage" chimique et pas à un processus de broyage mécanique optimisé. Les diagrammes de rayons X après désorption (Figure III.9) permettent de vérifier les cyclages  $\text{Mg} / \text{MgH}_2$  et  $\text{Mg}_2\text{Ni} / \text{Mg}_2\text{NiH}_4$ . La réaction est donc la suivante :



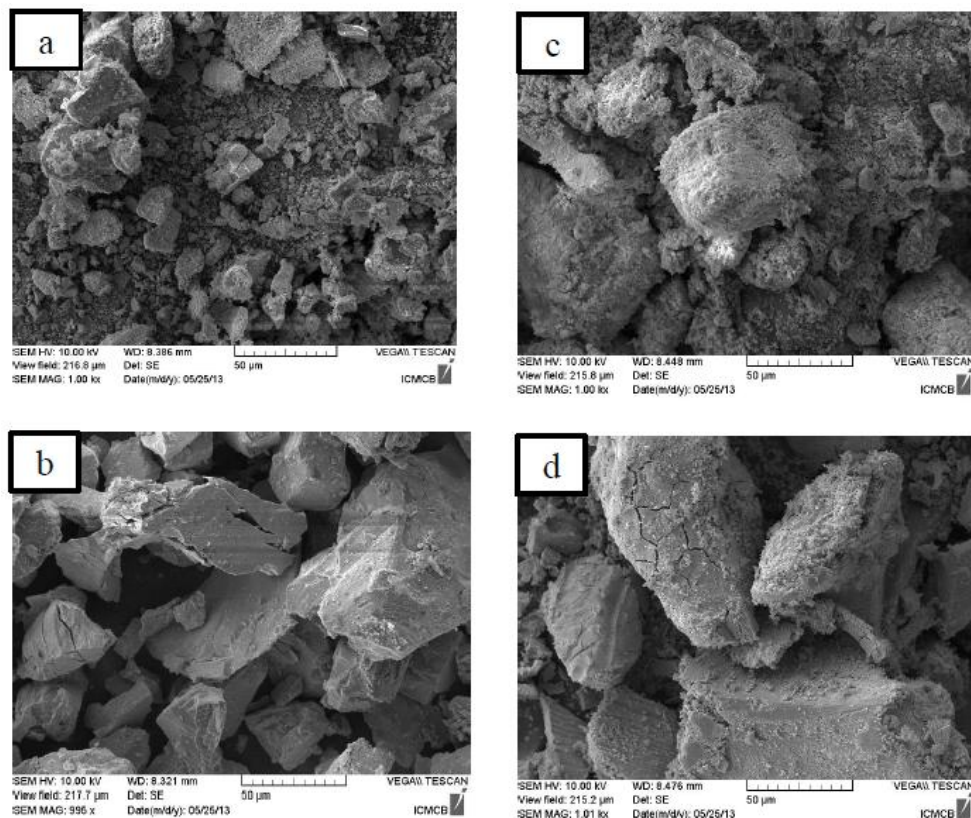
Selon cette réaction, la capacité réversible doit être de presque 3 wt. %. La valeur expérimentale obtenue est proche de cette valeur (*i.e.* 2,8 wt %).



*Figure III.9 : Diffractogramme de rayons X de la poudre en un "NdNiMg<sub>5</sub> activé" après 3 cycles de désorption d'hydrogène.*

Pour mieux comprendre la faible cinétique (et/ou la valeur d'énergie d'activation élevée pour la désorption), le mélange a été observée par microscopie après différents cycles d'absorption et de désorption. Ces micrographies sont présentées en figure III.10. Après trois cycles d'absorption, les poudres présentent des formes plutôt irrégulières avec une large distribution des tailles (*i.e.* de moins de 1 $\mu\text{m}$  à environ 100 $\mu\text{m}$ ). Après trois cycles de désorption, la taille des particules a augmenté. En effet, le nombre de petites particules a diminué de manière significative (*i.e.* remplacées par quelques particules de grandes tailles). Cette croissance des grains peut s'apparenter à un début de frittage. Toutefois, le cyclage est

fait à 300-330°C ce qui reste encore limité pour conduire à de la croissance granulaire. Cette croissance est clairement exacerbée après 10 cycles (Figure III.10). La présence des composés  $\text{NdH}_{2.6}$  et du binaire  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  combiné à l'incidence de la réaction chimique qui a lieu (l'absorption est très exothermique) peut se traduire par une diminution de la température de frittage du magnésium [43-44]. Des études seront entreprises pour vérifier ces hypothèses.



**Figure III.10 : Micrographes de la poudre "NdNiMg<sub>5</sub> activé" après : (a) trois cycles d'absorption, (b) trois cycles de désorption, (c) 10 cycles d'absorption et (d) 10 cycles de désorption.**

Notons que la distribution des tailles de particules observées par microscopie a également été confirmée par mesure granulométrique (Figure III.11).

Les particules de grande taille ne sont pas efficaces pour la désorption ce qui explique les valeurs élevées d'énergie d'activation. On a également observé qu'après plusieurs cycles, les cinétiques ont été moins rapides (en témoigne la forte incertitude sur la valeur de l'énergie d'activation). L'analyse granulométrique montre qu'après désorption, il n'y a pas de petites particules mais seulement des particules d'environ 50μm. Cette observation confirme que la croissance des grains se produit au cours du cyclage menant à un frittage partiel. La présence de plus grosses particules dégrade les propriétés de sorption d'hydrogène.



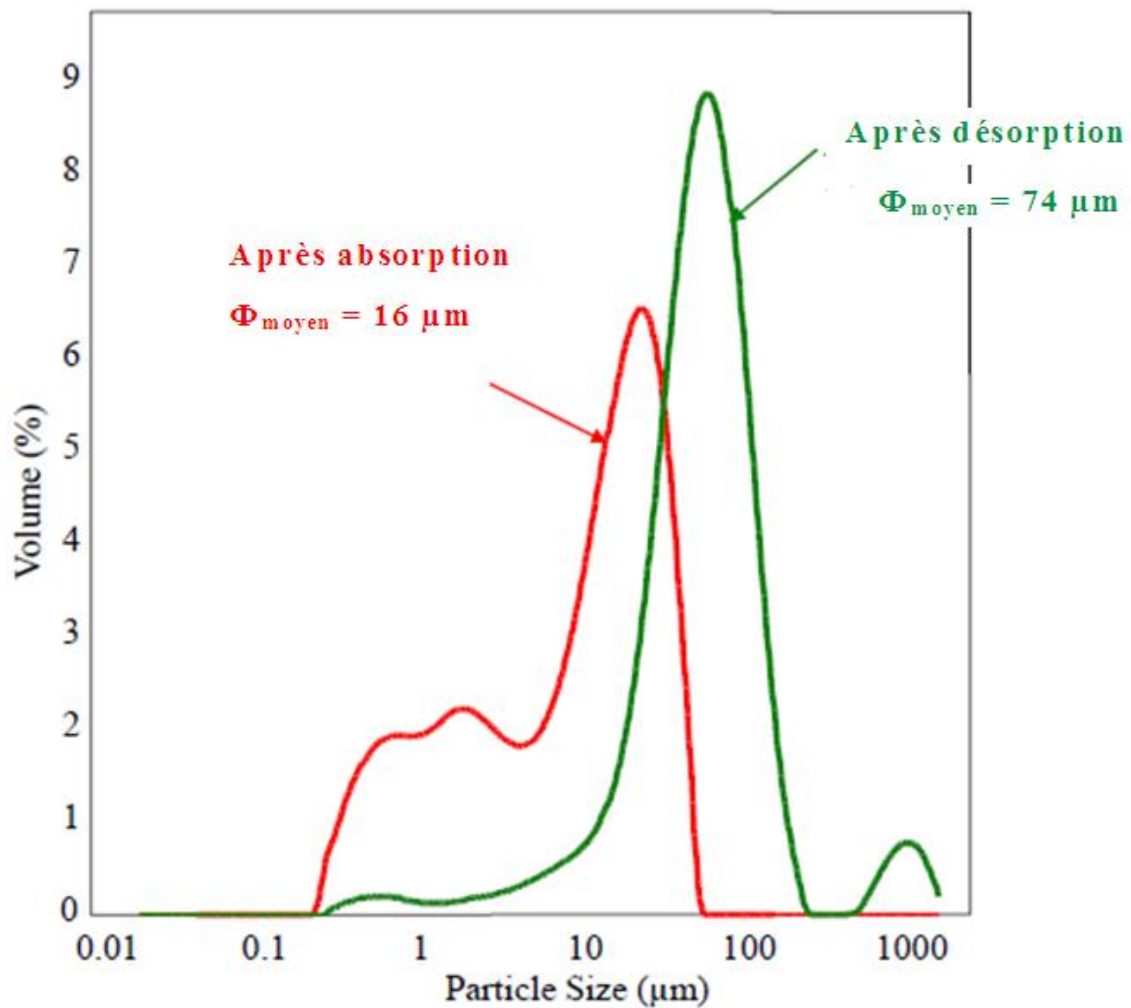


Figure III.11 : Mesures granulométriques sur la poudre "NdNiMg<sub>5</sub> activé" après 3 cycles de sorption.

### III.5.3 Introduction à l'étude des propriétés mécaniques du composé NdNiMg<sub>5</sub>

En raison de leur faible poids et leur grande rigidité, les alliages de magnésium sont également intéressants pour des applications mécaniques. Quelques-uns ont déjà été utilisés dans les industries automobile et aéronautique (*i.e.* familles AZ (alliage Aluminium-Zinc) et AM (alliages Aluminium-Magnésium)). Cependant, leurs applications commerciales sont limitées par de mauvaises propriétés de traction et une mauvaise résistance à la corrosion. En outre, les propriétés mécaniques se détériorent rapidement à des températures supérieures à 120°C [45-46]. La présence de terres rares et certaines microstructurations peuvent améliorer : (i) les propriétés mécaniques, (ii) la résistance à la corrosion et (iii) la stabilité thermique [47-48]. Le mécanisme d'amélioration est lié en général à la précipitation de solution solide.

Il est important de rappeler que nous ne disposons que de petite quantité d'échantillon (800 mg environ). Ceci nous limite dans l'étude des propriétés mécaniques, il est ainsi impossible par exemple de réaliser une vraie éprouvette de traction. Ainsi, nous nous sommes concentrés sur des mesures de microdureté et de nano-indentation qui nous permettent d'accéder aux valeurs de microdureté et de module de Young [49-50]. La micro-dureté est un facteur important puisque le magnésium est un matériau très ductile. Le magnésium pur présente une dureté de l'ordre de 45 Hv. Certains alliages de la famille AZ ou la famille AM peuvent atteindre des valeurs aussi élevées que 180 Hv.

Les mesures de microdureté ont été effectuées sur deux échantillons différents avec 20 essais sur chacun. Les résultats obtenus sont compris entre 150 et 240 Hv et la valeur moyenne est d'environ 210 Hv. La valeur élevée de la microdureté peut être expliquée en terme (i) d'effet d'alliage qui modifie la liaison chimique et (ii) de création des liaisons Mg-MT (MT = Métal de Transition) au lieu d'avoir seulement des liaisons Mg-Mg. La grande variation des résultats obtenus (150 à 240 Hv) peut s'expliquer par des différences de microstructures qui sont bien connues pour influencer fortement la dureté [48].

Un exemple typique de courbe de nano-indentation est présenté en figure III.12. Les mesures de nano-indentation ont été faites sur 2 morceaux d'alliages extraits du même échantillon (*i.e.* d'une même synthèse). Nous nous sommes limités à 5 points par morceaux dans la mesure où les résultats étaient très reproductibles (moins de 10 % de variation d'un point à un autre). Le comportement observé est typique d'un matériau métallique. La valeur moyenne obtenue pour le module d'Young réduit est de 9,2(1,1) GPa alors que celle du magnésium pur est de l'ordre de 1,3 GPa. La dureté obtenue est de 199(31) Hv, ce qui est en bon accord avec celle obtenue à partir des mesures de microdureté. L'augmentation de la dureté d'un facteur 4 est en bon accord avec l'augmentation de la valeur du module d'Young réduit. Finalement, on peut conclure que ce nouveau composé présente des propriétés mécaniques proches du meilleur alliage de magnésium disponible dans le commerce. Toutefois, le changement d'échelle nécessaire (de moins d'1 g à quelques tonnes) pourrait avoir une incidence sur les propriétés.



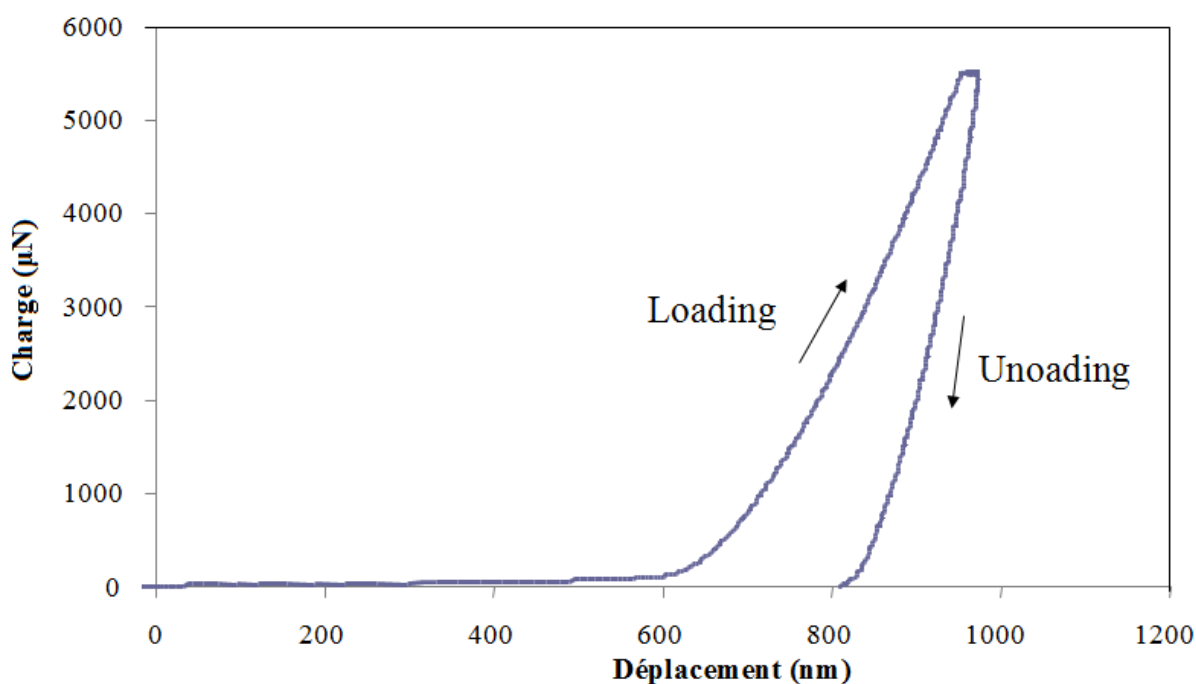


Figure III.12 : Mesure de nano-indentation sur le composé initial NdNiMg<sub>5</sub>.

### III.6 Conclusion

Le nouvel intermétallique NdNiMg<sub>5</sub> a été découvert lors de l'étude de la partie riche en Mg du système Nd-Ni-Mg. Il a été synthétisé par fusion à l'arc des éléments constitutifs dans un tube de tantale scellée avec un recuit ultérieur. Sa structure a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. C'est une structure originale dans laquelle des couches infinies d'atomes de Mg forment des blocs empilés selon l'axe *c* et connectés entre eux par l'intermédiaire de liaisons Mg-Mg très courtes et une couche [NdNi] de type graphitique. Dans ces blocs, les atomes de magnésium forment un empilement de type *cfc*.

Les propriétés de sorption d'hydrogène montrent que le composé commence à absorber l'hydrogène à des températures élevées (*i.e.* 300°C) sous une pression de 10 bars. La capacité massique maximale de sorption d'hydrogène atteint 3,2 %. L'absorption entraîne la décomposition en deux hydrures binaires (*i.e.* MgH<sub>2</sub> et NdH<sub>2,6</sub>) et un hydrure ternaire (Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub>). Après la première absorption, la désorption se produit à 300°C sous 0,2 bars (cyclage MgH<sub>2</sub> / Mg et Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> / Mg<sub>2</sub>Ni). Les énergies d'activation pour l'absorption et la désorption sont de 14(3) kJ/mol.H<sub>2</sub> et 110(9) kJ/mol H<sub>2</sub> respectivement. Ces valeurs confirment que la désorption n'est pas aussi rapide que celle d'un magnésium optimisé (broyage mécanique et ajout de catalyseurs). En outre, les propriétés de cyclage se détériorent rapidement en raison de la croissance des grains. Enfin, l'étude préliminaire des propriétés

mécaniques montre que le composé NdNiMg<sub>5</sub> présente des propriétés mécaniques comparables à celle du meilleur alliage de magnésium développé au cours des 50 dernières années. Malgré la forte teneur en magnésium, NdNiMg<sub>5</sub> présente une micro-dureté moyenne de 210 Hv et un module de Young réduit de 9(1) GPa. Ce résultat encourageant ouvre de nouvelles perspectives d'applications pour les nouvelles phases riches en magnésium.

***REFERENCES***  
***BIBLIOGRAPHIQUES***

- [1] Inoue A., Kawamura Y., Matsushita M., Hayashi K., Koike J.J.; 166, *Journal of Materials Research*, **16** (2001) 1894.
- [2] Abe E., Kawamura Y., Hayashi K., Inoue A.; *Acta Materialia*, **50** (2002) 3845.
- [3] Egusa D., Abe E.; *Acta Materialia*, **60** (2012) 166.
- [4] De Negri S., Giovannini M., Saccone A.; *Journal of Alloys and Compounds*, **427** (2007) 134.
- [5] Solokha, P., De Negri S., Pavlyuka V.; Saccone A., Marciniak B.; *Journal of Solid State Chemistry*, **180** (2007) 3066.
- [6] Huang L.J., Liang G.Y., Sun Z.B.; *Journal of Alloys and Compounds*, **421** (2006) 175-279.
- [7] Couillaud S., Gaudin E., Bobet J.L.; *Intermetallics*, **19** (3) (2011) 102-108.
- [8] Couillaud S., Gaudin E., Andrieux J., Gorsse S., Gayot M., Bobet J.L.; *International Journal of Hydrogen Energy*, **37** (2012) 11824.
- [9] Couillaud S., Gaudin E., Weill F., Gomez S., Stan C., Plante D., Miraglia S., Bobet J.L.; *Acta Materialia*, **60** (2012) 41-44.
- [10] jana.fzu.cz (consulté le 25 / 03 / 214) : "JANA2006, Academy of Sciences, Institute of Physics, Department of Structure Analysis, Laboratory of Crystallography".
- [11] Palatinus L., Chapuis G.; *Application Crystallographic*, **40** (2007) 786-790.
- [12] Walker C. B., Marezio M.; *Acta Materialia*, **7** (1959) 769-773.
- [13] Pearson W. B. : "The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys"; Wiley: New York, (1972).
- [14] Emsley, 3<sup>rd</sup> edition; Clarendon Press: Oxford, UK., *The Elements*, (1998).
- [15] Schubert K., Anderko K.; *Zeitschrift Für Metallkunde*, **42** (1951) 321.
- [16] Galera R., Murani M., Pierre A.P.; *Journal of Magnetic Materials and Magnetism*, **23** (1981) 317.
- [17] Prots, Y.M., Pöttgen R., Jeitschko W.; *Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **624** (1998) 425.
- [18] Solokha P., De Negri S., Pavlyuk V., Saccone A., Fadda G. Eur. ; *Inorganic Chemistry*, **4811** (2012).
- [19] Bradford W.F., Neel H., David P.Y., Julia Y.C.; *Journal of Solid State Chemistry*, **194** (2012) 143-150.
- [20] Alefeld G., Volkl J.; (Eds.), *Topics in Applied Physics, Hydrogen in Metals I, Basic Properties*, Springer-Verlag, Berlin, (1978).

- [21] Tessier J.P., Palau P., Huot J., Schulz R., Guay D.; *Journal of Alloys and Compounds*, **376** (2004) 180.
- [22] Shang C.X. and Guo Z.X.; *Power Sources*, **129** (2004) 73.
- [23] Dehouche Z., Klassen T., Oelerich W., Goyette J., Bose T.K., Schulz R.; *Journal of Alloys and Compounds*, **347** (2002) 319.
- [24] Bobet J.L., Desmoulins-Krawiec S., Grigorova E., Cansell F. and Chevalier B.; *Journal of Alloys and Compounds*, **351** (1-2) (2003) 217.
- [25] Schlapbach L., Züttel A.; *Nature*, **414** (2001) 353.
- [26] Chotard J.N., Filinchuk Y., Revaz B., Yvon K.; *Angewandte Chemie International Edition*; **45** (2006) 7770-7773.
- [27] Renaudin G., Guénée L., Yvon K.; *Journal of Alloys and Compounds*; **350** (2003) 145-150.
- [28] Guénée L., Favre-Nicolin V., Yvon K.; *Journal of Alloys and Compounds*, **348** (2003) 129-137.
- [29] Bobet J.L., Lesportes P., Roquefere J.G., Chevalier B., Asano K., Sakaki K., Akiba E.; *International Journal of Hydrogen Energy*, **32** (2007) 2422-2428.
- [30] Aonol K., Orimo S., Fujii H.; *Journal of Alloys and Compounds*, **309** (2000) L1-L4.
- [31] Kadir K., Sakai T., Uehara I.; *Journal of Alloys and Compounds*, **302** (2000) 112-117.
- [32] Couillaud S., Gaudin E., F. Weill, Gomez S., Stan C., Planté D., Miraglia S., Bobet J.L.; *Acta Materialia*, **60** [10] (2012) 4144-4151.
- [33] Guénée L., Favre-Nicolin V., Yvon K.; *Journal of Alloys and Compounds*, **348** (2003) 129.
- [34] Clyne T.W., Withers P.J.; *Cambridge University Press, UK*, (1993).
- [35] De Negri S., Solokha P., Saccone A., Pavlyuk V.; *Intermetallics*, **17** (2009) 614.
- [36] Schulz R., Boily S., Huot J.; *Patent*, **09 / 424** (1999) 331.
- [37] Avrami M.; *Chemistry Physics*, **7** (1939) 1103-12.
- [38] Avrami M.; *Chemistry Physics*, **8** (1940) 212-24.
- [39] Singh A.K., Singh Aj.K., Srivastava O.N.; *Journal of Alloys and Compounds*, **227** (1995) 63.
- [40] Bobet J.L., Kandavel M., Ramaprabhu S.; *Journal of Materials Research*, **21**(7) (2006) 1747-52.
- [41] Barkhordarian G., T. Klassen and Bormann R.; *Scripta Materialia*, **49** (2003) 213.
- [42] Oelerich W., Klassen T. and Bormann R.; *Journal of Alloys and Compounds*, **315** (2001) 237.

- [43] Xiaokai H., Mayson D., Barnett M.R.; *Journal of Alloys and Compounds*, **589** (2014) 485-490.
- [44] Liu J., Song X.P., Pei P., Chen G.L.; *Journal of Alloys and Compounds*, **486** (2009) 338-342.
- [45] Govin K., Suseelan K.N., Mittal M.C., La K., Mahanti R.K., Sivaramakrishnan C.S ; *Materials Science and Engineering A*, **304-306** (2001) 520-523.
- [46] Pettersen G., Westengen H., Hoier R., Lohne O.; *Materials Science and Engineering A*, **207** (1996) 115-120.
- [47] Qiuming P., Xiuli H., Lidong W., Yaoming W., Zhanyi C., Limin W.; *Materials and Design*, **30** (2009) 292-296.
- [48] Inoue A.; *Progress in Materials Science*, **43** (1998) 365-520.
- [49] The IBIS Handbook of nanoindentation; *Part 1, Theory of Nanoindentation*, Fisher-Cripps Laboratories Pty Ltd.
- [50] Abdellah C., Mohamed A.M., Mohamed H., Nadir B., Juan R., Fausto R.; *Ceramic - Silikáty*, **54 (3)** (2010) 225-234.

# ***CONCLUSION***

## ***GENERALE***

Le magnésium est un bon candidat pour un stockage sécuritaire de l'hydrogène en raison de son faible coût et de sa légèreté. Cependant, son utilisation est limitée par la trop grande stabilité de son hydrure  $\text{MgH}_2$ . Afin de le déstabiliser il est envisagé d'utiliser des intermétalliques à base de magnésium. De tels composés pourraient permettre de combiner une bonne capacité de stockage et une bonne réversibilité.

L'originalité de notre travail a consisté à découvrir de nouvelles phases dans les diagrammes ternaires Nd-Ni-Mg et Gd-Cu-Mg en se focalisant sur la partie la plus riche en magnésium. Nous avons notamment mis en évidence 3 nouvelles compositions :  $\text{NdNiMg}_5$ ,  $\text{GdCuMg}_4$  et  $\text{GdCuMg}_{12}$ . Toutefois, seule la première composition a pu faire l'objet d'une étude complète.

Un échantillon presque pur pour la phase  $\text{GdCuMg}_{12}$  a pu être obtenu avec les conditions suivantes : après fusions à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 4 minutes, recuit à  $700^\circ\text{C}$  pendant une semaine suivi d'un refroidissement lent de  $6^\circ\text{C} / \text{h}$  jusqu'à  $300^\circ\text{C}$ . Il cristallise avec une symétrie quadratique et avec groupe d'espace  $P4/m$ . Les paramètres de maille sont :  $a = 9,9721(8) \text{ \AA}$  et  $c = 7,7757(6) \text{ \AA}$ .

Pour la phase de composition  $\text{GdCuMg}_4$ , les mêmes conditions expérimentales nous ont permis d'obtenir la phase presque pure. Toutefois sa structure n'a pas encore pu être déterminée.

Pour  $\text{NdNiMg}_5$ , la structure, les propriétés physiques et les propriétés de sorption d'hydrogène ont été étudiées. Les conditions expérimentales précédemment citées nous ont à nouveau permis d'obtenir un système presque monophasé (présence d'une phase secondaire  $\text{NdNi}_4\text{Mg}$ ). La structure cristallographique a pu être déterminée sur monocristal. Ce composé cristallise avec une maille orthorhombique et des paramètres de maille  $a = 4,494 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,988 \text{ \AA}$  et  $c = 13,798 \text{ \AA}$  avec le groupe d'espace  $\text{Cmmm}$ . Il présente un ordre antiferromagnétique à 12 K. Sous hydrogène, il se décompose et forme un mélange de 3 hydrures :  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{NdH}_{2,6}$  et  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$ . La capacité réversible de stockage est alors de 2,8 wt.%. Les cinétiques ne sont pas aussi bonnes que celles de magnésium broyé avec un catalyseur. De plus, ces cinétiques diminuent avec le nombre de cycle de sorption. Cette diminution est due à la croissance des grains (frittage à basse température). Enfin, les propriétés mécaniques de l'alliage initial sont comparables avec celles obtenues pour le meilleur alliage commercial riche en magnésium actuellement disponible. Ce dernier résultat est très encourageant et nous incite à poursuivre dans cette voie.



Les objectifs de ce projet de thèse ne consistaient pas à optimiser des systèmes déjà existants, mais à découvrir de nouveaux composés. Ces objectifs ont été atteints puisque trois nouveaux composés ont été identifiés. Si les propriétés de sorption d'hydrogène ne sont pas aussi encourageantes que nous l'aurions souhaité, d'autres propriétés physiques (magnétisme, conduction, mécanique...) semblent beaucoup plus prometteuses.